

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240763
 (43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl. C09B 67/46
 B41J 2/01
 B41M 5/00
 C09B 55/00
 C09B 67/02
 C09D 11/00

(21)Application number : 2000-078491
 (22)Date of filing : 21.03.2000

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (72)Inventor : KIMURA KEIZO
 ISHIZUKA TAKAHIRO
 YAMADA MASATO

(30)Priority

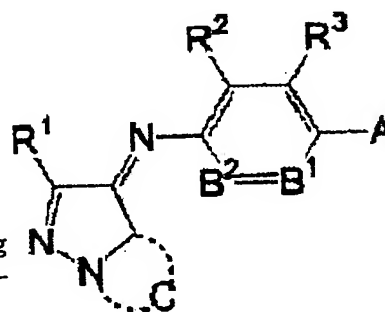
Priority number : 11365187 Priority date : 22.12.1999 Priority country : JP

(54) COLORED FINE PARTICLE DISPERSION, INK FOR INK-JETTING AND INK-JETTING RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a colored fine particle dispersion which is excellent in dispersion stability of a fine particle, has no paper-dependency to print on because the dispersion can furnish a printed character with excellent coloring, color tone (especially reproducible magenta color), water resistance and light resistance on an any selected printing paper, and hence is suitable for a water-based writing ink, a water-based printing ink, and an information recording ink.

SOLUTION: The colored fine particle dispersion comprises dispersing the colored fine particle containing an oil-soluble dyestuff and an oil-soluble polymer in a water-based medium, wherein said dispersion has a maximum absorption wavelength (λ_{\max} (nm)) within the region of 510-560 nm, an absorption of 0.2 or blow at the wavelength of $\lambda_{\max}+75$ (nm), and an absorption of 0.4 or blow at the wavelength of $\lambda_{\max}-75$ (nm) if said dispersion has an absorption of 1 at the maximum absorption wavelength (λ_{\max} (nm)). The preferable dispersion includes a mode wherein said oil-soluble dyestuff is represented by the below formula and a mode wherein the oil-soluble polymer is a vinyl polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240763

(P2001-240763A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 B 67/46

C 0 9 B 67/46

B 2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

A 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 55/00

E 4 J 0 3 9

C 0 9 B 55/00

67/02

A

A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-78491(P2000-78491)

(22) 出願日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-365187

(32) 優先日 平成11年12月22日(1999.12.22)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 石塚 孝宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

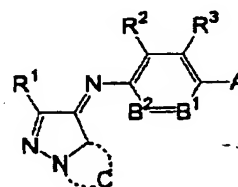
(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調(特にマゼンタの色再現)に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供する。

【解決手段】 油溶性染料と油溶性ポリマーを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長510～560nmの範囲内に最大吸収波長(λ_{\max} (nm))があり、該最大吸収波長(λ_{\max} (nm))における吸光度を1としたとき、波長($\lambda_{\max}+75$ (nm))における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長($\lambda_{\max}-75$ (nm))における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。油溶性染料が下記式で表される態様、油溶性ポリマーがビニルポリマーである態様などが好ましい。

【化1】



(2)

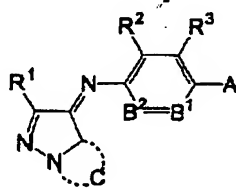
【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性染料と油性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長510～560nmの範囲内に最大吸収波長(λ_{\max} (nm))があり、該最大吸収波長(λ_{\max} (nm))における吸光度を1としたとき、波長($\lambda_{\max}+75$ (nm))における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長($\lambda_{\max}-75$ (nm))における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項2】 油性染料が下記式(I)で表される請求項1に記載の着色微粒子分散物。

式(I)

【化1】



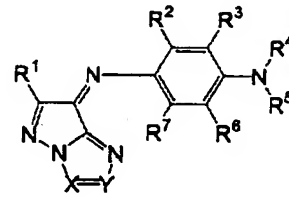
式(I)中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OCOR}^{14}$ 、 $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{CONR}^{17}\text{R}^{18}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ 、 $-\text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{COR}^{27}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 又は $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 A は、 $-\text{NR}^4\text{R}^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B^1 は、 $=\text{C}(\text{R}^6)-$ 又は $=\text{N}-$ を表す。 B^2 は、 $-\text{C}(\text{R}^7)=$ 又は $-\text{N}=-$ を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{51}$ 、 $-\text{SR}^{52}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{OCOR}^{54}$ 、 $-\text{NR}^{55}\text{R}^{56}$ 、 $-\text{CONR}^{57}\text{R}^{58}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{NR}^{62}\text{CONR}^{63}\text{R}^{64}$ 、 $-\text{NR}^{65}\text{CO}_2\text{R}^{66}$ 、 $-\text{COR}^{67}$ 、 $-\text{NR}^{68}\text{COR}^{69}$ 又は $\text{NR}^{70}\text{SO}_2\text{R}^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 C は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{81}$ 、 $-\text{SR}^{82}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{83}$ 、 $-\text{OCOR}^{84}$ 、 $-\text{NR}^{85}\text{R}^{86}$ 、 $-\text{CONR}^{87}\text{R}^{88}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{89}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{90}\text{R}^{91}$ 、 $-\text{NR}^{92}\text{CONR}^{93}\text{R}^{94}$ 、 $-\text{NR}^{95}\text{CO}_2\text{R}^{96}$ 、 $-\text{COR}^{97}$ 、 $-\text{NR}^{98}\text{COR}^{99}$ 及び $\text{NR}^{100}\text{SO}_2\text{R}^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又

は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項3】 油性染料が下記式(II)で表される請求項1に記載の着色微粒子分散物。

式(II)

【化2】



式(II)中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{11}$ 、 $-\text{SR}^{12}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OCOR}^{14}$ 、 $-\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{CONR}^{17}\text{R}^{18}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ 、 $-\text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}$ 、 $-\text{COR}^{27}$ 、 $-\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ 又は $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-\text{OR}^{51}$ 、 $-\text{SR}^{52}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{OCOR}^{54}$ 、 $-\text{NR}^{55}\text{R}^{56}$ 、 $-\text{CONR}^{57}\text{R}^{58}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{59}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{NR}^{62}\text{CONR}^{63}\text{R}^{64}$ 、 $-\text{NR}^{65}\text{CO}_2\text{R}^{66}$ 、 $-\text{COR}^{67}$ 、 $-\text{NR}^{68}\text{COR}^{69}$ 又は $\text{NR}^{70}\text{SO}_2\text{R}^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 X 及び Y は、それぞれ $-\text{C}(\text{R}^8)=$ 又は $-\text{N}=-$ を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 X 及び Y の一方は必ず $-\text{N}=-$ を表し、 X 及び Y が同時に $-\text{N}=-$ を表すことはない。

【請求項4】 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる請求項1から3のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項5】 着色微粒子が、油性ポリマーと油性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる請求項1から4のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項6】 油性ポリマーがビニルポリマーである

(3)

3

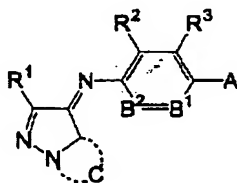
請求項1から5のいずれかに記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である請求項6に記載の着色微粒子分散物。

【請求項8】 下記式(I)で表される油溶性染料と、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を解離性基として有するビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

式(I)

【化3】



式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸CO₂R²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。Aは、-NR⁴R⁵又はヒドロキシ基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。B¹は、=C(R⁶)-又は=N-を表す。B²は、-C(R⁷)=又は=N=を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR⁵¹、-SR⁵²、-CO₂R⁵³、-OCOR⁵⁴、-NR⁵⁵R⁵⁶、-CONR⁵⁷R⁵⁸、-SO₂R⁵⁹、-SO₂NR⁶⁰R⁶¹、-NR⁶²CONR⁶³R⁶⁴、-NR⁶⁵CO₂R⁶⁶、-COR⁶⁷、-NR⁶⁸COR⁶⁹又はNR⁷⁰SO₂R⁷¹を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰及びR⁷¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²とR³とは、R³とR⁴とは、R⁴とR⁵とは、R⁵とR⁶とは、及び、R⁶とR⁷とは、互いに結合して環を形成してもよい。Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR⁸¹、-SR⁸²、-CO₂R⁸³、-OCOR⁸⁴、-NR⁸⁵R⁸⁶、-CONR⁸⁷R⁸⁸、-SO₂R⁸⁹、-SO₂NR⁹⁰R⁹¹、-NR⁹²CONR⁹³R⁹⁴、-NR⁹⁵CO₂R⁹⁶、-COR⁹⁷、-NR⁹⁸COR⁹⁹及びNR¹⁰⁰SO₂R¹⁰¹の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。R

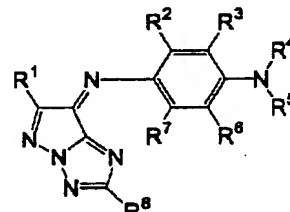
4

81、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵、R⁸⁶、R⁸⁷、R⁸⁸、R⁸⁹、R⁹⁰、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁷、R⁹⁸、R⁹⁹、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項9】 下記式(III)で表される油溶性染料と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

式(III)

【化4】



式(III)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸CO₂R²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR⁵¹、-SR⁵²、-CO₂R⁵³、-OCOR⁵⁴、-NR⁵⁵R⁵⁶、-CONR⁵⁷R⁵⁸、-SO₂R⁵⁹、-SO₂NR⁶⁰R⁶¹、-NR⁶²CONR⁶³R⁶⁴、-NR⁶⁵CO₂R⁶⁶、-COR⁶⁷、-NR⁶⁸COR⁶⁹又はNR⁷⁰SO₂R⁷¹を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰及びR⁷¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。R⁸は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項11】 請求項10に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、該着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いるインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、色再現（特にマゼンタの色再現）が良好

(4)

5

であり、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適なインクジェット用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、特にマゼンタ成分の色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないという問題がある。

【0006】他方、特開平9-59552号、同9-111163号、同9-255887号、同10-36728号の各公報には、ピラゾロトリアゾールに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、色調を改良することが提案されている。しかしながら、これらの場合、受像紙の種類によって色調が変化してしまう、また耐水性も十分でないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来に

6

おける諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の分散安定性に優れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

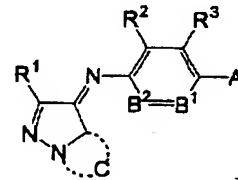
<1> 油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなり、波長510～560nmの範囲内に最大吸収波長（ λ_{\max} (nm)）があり、該最大吸収波長（ λ_{\max} (nm)）における吸光度を1としたとき、波長（ $\lambda_{\max}+75$ (nm)）における吸光度が0.2以下であり、かつ、波長（ $\lambda_{\max}-75$ (nm)）における吸光度が0.4以下であることを特徴とする着色微粒子分散物である。

【0009】<2> 油溶性染料が下記式（I）で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式（I）

【0010】

【化5】



【0011】式（I）中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。B¹は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^7)-$ 又は $-N=$ を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳

(5)

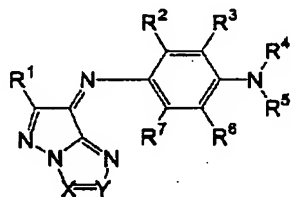
7
 香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 C は、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0012】<3> 油性染料が下記式 (II) で表される前記<1>に記載の着色微粒子分散物である。

式 (II)

【0013】

【化6】



【0014】式 (II) 中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。

8
 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 X 及び Y は、それぞれ $-C(R^8)=$ 又は $-N=$ を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 X 及び Y の一方は必ず $-N=$ を表し、 X 及び Y が同時に $-N=$ を表すことはない。

10 【0015】<4> 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 着色微粒子が、油性ポリマーと油性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させることにより得られる前記<1>から<4>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

20 【0016】<6> 油性ポリマーがビニルポリマーである前記<1>から<5>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

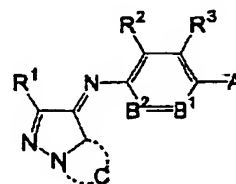
<7> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<6>に記載の着色微粒子分散物である。

【0017】<8> 下記式 (I) で表される油性染料と、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を解離性基として有するビニルポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。

30 式 (I)

【0018】

【化7】



40 【0019】式 (I) 中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。 A は、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。 B

50

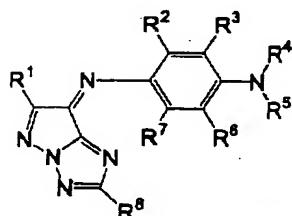
(6)

9
 1は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。B²は、 $-C(R^7)=$ 又は $-N=$ を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰及びR⁷¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²とR³とは、R³とR⁴とは、R⁴とR⁵とは、R⁵とR⁶とは、及び、R⁶とR⁷とは、互いに結合して環を形成してもよい。Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{81}$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^{88}$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 及び $-NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵、R⁸⁶、R⁸⁷、R⁸⁸、R⁸⁹、R⁹⁰、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁷、R⁹⁸、R⁹⁹、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0020】<9> 下記式(III)で表される油性染料と、油性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物である。式(III)

【0021】

【化8】



【0022】式(III)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²、R³、R⁶及びR⁷は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$

10
 52、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、R⁵⁸、R⁵⁹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁶⁸、R⁶⁹、R⁷⁰及びR⁷¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。R⁸は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0023】<10> 前記<1>から<9>のいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット用インクである。

【0024】<11> 前記<10>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0025】本発明においては、更に以下の手段も好適に挙げられる。

<12> Xが $-N=$ を表し、かつYが $-C(R^8)=$ を表す前記<3>に記載の着色微粒子分散物である。

<13> ビニルポリマーの解離性基の含量が0.1～3.0mmol/gである前記<6>から<8>のいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<14> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<6>、<7>又は<13>に記載の着色微粒子分散物である。

<15> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

30 <16> ビニルポリマーの解離性基がカルボキシル基である前記<9>に記載の着色微粒子分散物である。

<17> ビニルポリマーの解離性基の含量が0.1～3.0mmol/gである前記<9>、<15>又は<17>に記載の着色微粒子分散物である。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

【0027】(着色微粒子分散物) 本発明の着色微粒子分散物は、その最大吸収波長(λ_{max} (nm))が、波長510～560nmの範囲内にいることが必要であり、520～550nmの範囲内にいることが好ましく、530～550nmの範囲内にいることがより好ましい。前記最大吸収波長(λ_{max} (nm))が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0028】本発明の着色微粒子分散物は、前記最大吸収波長(λ_{max} (nm))における吸光度を1としたとき、波長($\lambda_{max}+75$ (nm))における吸光度が

(7)

11

0.2以下であることが必要であり、0.15~0.30が好ましく、0.10~0.20がより好ましく、かつ、波長(λ_{\max} -75 (nm))における吸光度が0.4以下であることが必要であり、0.15~0.30が好ましく、0.10~0.20がより好ましい。前記波長(λ_{\max} +75 (nm))における吸光度及び波長(λ_{\max} -75 (nm))における吸光度が前記数値範囲内にあると色再現性に優れ、前記好ましい数値範囲内、前記より好ましい数値範囲内にあると色再現性に顕著に優れる点で有利である。

【0029】前記本発明の着色微粒子分散物は、油性染料と油性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなる。

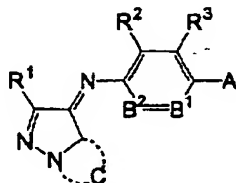
【0030】—油性染料—

前記油性染料としては、例えば、下記式(I)で表される化合物が挙げられる。

式(I)

【0031】

【化9】



【0032】式(I)中、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR¹¹、-SR¹²、-CO₂R¹³、-OCOR¹⁴、-NR¹⁵R¹⁶、-CONR¹⁷R¹⁸、-SO₂R¹⁹、-SO₂NR²⁰R²¹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-COR²⁷、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹を表す。R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0033】これらの中でも、R¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹、-SR¹²、-NR¹⁵R¹⁶、-SO₂R¹⁹、-NR²²CONR²³R²⁴、-NR²⁵CO₂R²⁶、-NR²⁸COR²⁹又は-NR³⁰SO₂R³¹であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、-OR¹¹又はNR¹⁵R¹⁶であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、又は置換ジアルキルアミノ基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基、炭素原子数6~10のアリール基又は炭素原子数6~10の置換アリール基であることが特に好ましく、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基又は炭素原子数1~6の置換アルキル基であるこ

12

とが最も好ましい。

【0034】前記脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。

【0035】前記アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~18がより好ましい。前記置換アルキル基のアルキル部分は、前記アルキル基と同様である。

【0036】前記アルケニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルケニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルケニル基のアルケニル部分は、前記アルケニル基と同様である。

【0037】前記アルキニル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また環を形成していてもよい。前記アルキニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルキニル基のアルキニル部分は、前記アルキニル基と同様である。

【0038】前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分としては、前記アルキル基と同様である。前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアリール部分としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。

【0039】前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、-OR¹¹¹、-SR¹¹²、-CO₂R¹¹³、-NR¹¹⁴R¹¹⁵、-CONR¹¹⁶R¹¹⁷、-SO₂R¹¹⁸及びSO₂NR¹¹⁹R¹²⁰などが挙げられる。R¹¹¹、R¹¹²、R¹¹³、R¹¹⁴、R¹¹⁵、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁸、R¹¹⁹及びR¹²⁰は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。前記置換アラルキル基のアリール部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、-OR¹²¹、-SR¹²²、-CO₂R¹²³、-NR¹²⁴R¹²⁵、-CONR¹²⁶R¹²⁷、-SO₂R¹²⁸及びSO₂NR¹²⁹R¹³⁰などが挙げられる。R¹²¹、R¹²²、R¹²³、R¹²⁴、R¹²⁵、R¹²⁶、R¹²⁷、R¹²⁸、R¹²⁹及びR¹³⁰は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0040】前記芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。前記アリール基としては、フェニル又はナフチルが好ましく、フェニルが特に好ましい。前記置換アリール基のアリール部分は、前記アリール基と同様である。

【0041】前記複素環基は、5員又は6員の飽和若しくは不飽和の複素環を含むことが好ましく、これらの複

(8)

13

素環には、更に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環におけるヘテロ原子の例としては、B、N、O、S、Se及びTeが挙げられる。該ヘテロ原子の中でも、N、O及びSが好ましい。前記複素環の中でも、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）ことが好ましい。

【0042】前記飽和の複素環の例としては、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1、3-ジオキサラン環及び1,3-チアゾリジン環が挙げられる。前記不飽和の複素環の例としては、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が挙げられる。

【0043】前記複素環基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が挙げられる。 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} 及び R^{140} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0044】前記式(I)中、Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 $-NR^4R^5$ であることが好ましい。

【0045】前記式(I)中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、水素原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、炭素原子数が1~18のアルキル基又は炭素原子数が1~18の置換アルキル基であることが特に好ましい。

【0046】 R^4 及び R^5 が、炭素原子数1~18のアルキル基である場合、その一方又は両方が、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{141}$ 、 $-SR^{142}$ 、 $-CO_2R^{143}$ 、 $-OCOR^{144}$ 、 $-NR^{145}R^{146}$ 、 $-CONR^{147}R^{148}$ 、 $-SO_2R^{149}$ 、 $-SO_2NR^{150}R^{151}$ 、 $-NR^{152}CONR^{153}R^{154}$ 、 $-N^{155}CO_2R^{156}$ 、 $-COR^{157}$ 、 $-NR^{158}COR^{159}$ 又は $-NR^{160}SO_2R^{161}$ の少なくとも1つで置換されていることが好ましい。ここで、 R^{141} 、 R^{142} 、 R^{143} 、 R^{144} 、 R^{145} 、 R^{146} 、 R^{147} 、 R^{148} 、 R^{149} 、 R^{150} 、 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 、 R^{156} 、 R^{157} 、 R^{158} 、 R^{159} 、 R^{160} 及び R^{161} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0047】これらの中でも、シアノ基、 $-OR^{141}$ 、 $-SR^{142}$ 、 $-CO_2R^{143}$ 、 $-OCOR^{144}$ 、 $-CONR^{147}R^{148}$ 、 $-SO_2R^{149}$ 、 $-SO_2NR^{150}R^{151}$ 、 $-NR^{152}CONR^{153}R^{154}$ 、 $-NR^{155}CO_2R^{156}$ 、 $-COR^{157}$ 、 $-NR^{158}COR^{159}$ 又は $-NR^{160}SO_2R^{161}$ が好ましく、シアノ基、 $-OR^{141}$ 、 $-CO_2R^{143}$ 、 $-OC$

14

OR^{144} 又は $-NR^{160}SO_2R^{161}$ がより好ましく、シアノ基、 $-CO_2R^{143}$ が特に好ましい。置換基が $-OR^{141}$ の場合、 R^4 と R^5 とで合計2個以上有し、2~4個有することが好ましく、2個有することがより好ましい。前記式(I)中、 B^1 は、 $=C(R^6)-$ 又は $=N-$ を表す。 B^2 は、 $-C(R^7)-$ 又は $-N=$ を表す。これらの中でも、 B^1 及び B^2 が同時に $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^6)-$ を表し、 B^2 が $-C(R^7)-$ を表す場合がより好ましい。

【0048】 R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0049】これらの中でも、 R^2 及び R^7 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 又は $-NR^{68}COR^{69}$ であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基又は炭素原子数1~10の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0050】これらの中でも、 R^2 及び R^7 は置換アルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。アルキル基上の置換基は、ハロゲン原子又はフッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。また、 R^3 及び R^6 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族基であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基又は置換アルキル基であることがより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基であることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0051】 R^2 と R^3 とは、 R^3 と R^4 とは、 R^4 と R^5 とは、 R^5 と R^6 とは、及び、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 R^2 と R^3 とが、又は、 R^6 と R^7 とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環は、芳香族環（例、ベンゼン環）又は不飽和複素環（例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール

(9)

15

環、フラン環)であることが好ましい。R³とR⁴とが、又は、R⁵とR⁶とが、互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環には、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が含まれる。R⁴とR⁵とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環であることが好ましく、該環には、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が含まれる。

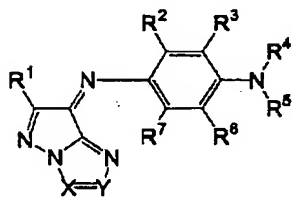
【0052】前記式(I)中、Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR⁸¹、-SR⁸²、-CO²R⁸³、-OCOR⁸⁴、-NR⁸⁵R⁸⁶、-CONR⁸⁷R⁸⁸、-SO²R⁸⁹、-SO²NR⁹⁰R⁹¹、-NR⁹²CONR⁹³R⁹⁴、-NR⁹⁵CO²R⁹⁶、-COR⁹⁷、-NR⁹⁸COR⁹⁹及びNR¹⁰⁰SO²R¹⁰¹の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。該含窒素複素環は、更に別の環と縮合環を形成してもよい。R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵、R⁸⁶、R⁸⁷、R⁸⁸、R⁸⁹、R⁹⁰、R⁹¹、R⁹²、R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁷、R⁹⁸、R⁹⁹、R¹⁰⁰及びR¹⁰¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。これらの中でも、Cは、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、該5員の含窒素複素環には、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環が含まれる。

【0053】本発明においては、前記式(I)で表される化合物の中でも、下記式(II)で表される化合物が特に好ましい。

式(II)

【0054】

【化10】



【0055】前記式(II)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、前記式(I)におけるのと同義である。X及びYは、それぞれ-C(R⁸)=又は-N=を表す。X及びYの一方は必ず-N=を表し、X及びYが同時に-N=を表すことはない。R⁸は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表し、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基であることが好ましく、炭素数1~150の置換アルキル基、炭素数1~150の置換アリール基であることがより好ましく、炭素数1~100の置換アルキル基、

16

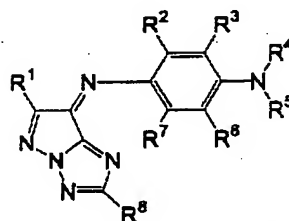
炭素数1~100の置換アリール基であることが更に好ましい。R⁸は、XとYとが同時に-C(R⁸)=を表すときは、互いに結合して環を形成してもよく、該環としては6員環であることが好ましく、芳香族環(例えばベンゼン環)がより好ましい。

【0056】本発明においては、前記式(II)で表される化合物の中でも、Xが-N=を表し、かつYが-C(R⁸)=を表す場合、即ち、下記式(III)で表される化合物が特に好ましい。

10 式(III)

【0057】

【化11】



20 【0058】前記式(III)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、前記式(II)におけるのと同義である。

【0059】また、R⁸が置換アリール基の場合、置換基を2つ以上有することが好ましく、3, 4ジ置換フェニル基又は3, 5ジ置換フェニル基であることがより好ましく、3, 5ジ置換フェニル基であることが特に好ましい。

【0060】前記式(I)で表される油性染料は、-NR¹⁷⁰SO²R¹⁷¹で表される置換基を分子内に合計2個以上有することが好ましく、合計2~5個有するのがより好ましく、合計2~3個有するのが特に好ましい。ここでR¹⁷⁰及びR¹⁷¹は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。これらの中でも、R¹⁷⁰は、水素原子又は脂肪族基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

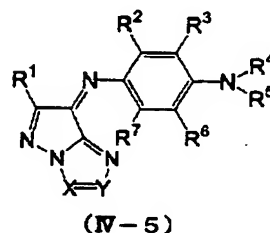
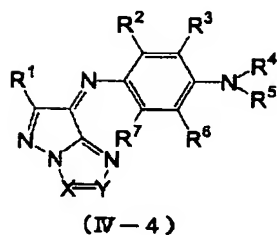
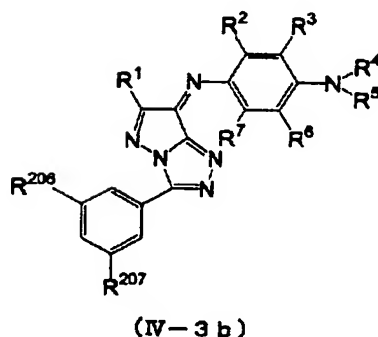
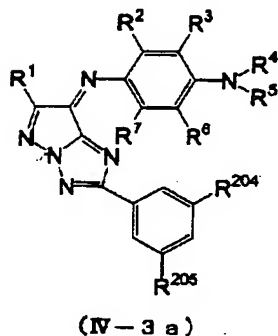
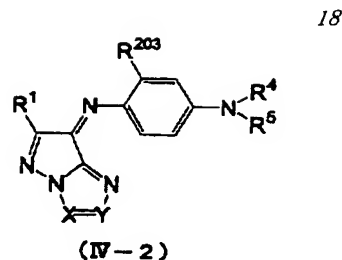
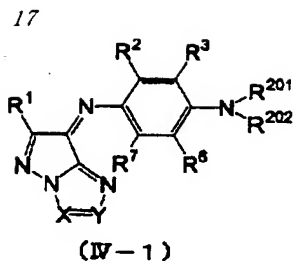
【0061】前記式(I)で表される油性染料は、分子内に1個以上の水溶性基を有することも好ましい。その水溶性基は、例えばカルボキシル基、4級アンモニウム基、スルホン酸基等のイオン性親水性基が挙げられ、カルボキシル基が特に好ましい。

40 【0062】前記式(I)で表される化合物は、次式(IV-1)、(IV-2)、(IV-3a)、(IV-3b)、(IV-4)及び(IV-5)のいずれかで表される化合物である場合も好ましい。

【0063】

【化12】

(10)



【0064】前記式 (IV-1)、(IV-2)、(IV-3 a)、(IV-3 b)、(IV-4) 及び (IV-5) 中、X 及び Y は、各々前述の式 (II) と同義である。また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、各々前述と同義である。これらの中でも、(IV-1)、(IV-2)、(IV-4) 及び (IV-5) については、X が -N= であり、Y が -C(R⁸)= となる場合がより好ましく、また (IV-3 b) よりも (IV-3 a) の方がより好ましい。前記式 (IV-1) 中、R²⁰¹ 及び R²⁰² は、炭素原子数が 1~18 のアルキル基で、その一方又は両方が、複素環基、シアノ基、-OR³⁰¹、-SR³⁰²、-CO₂R³⁰³、-OCOR³⁰⁴、-NR³⁰⁵R³⁰⁶、-CONR³⁰⁷R³⁰⁸、-SO₂R³⁰⁹、-SO₂NR³¹⁰R³¹¹、-NR³¹²CONR³¹³R³¹⁴、-NR³¹⁵CO₂R³¹⁶、-COR³¹⁷、-NR³¹⁸COR³¹⁹ 及び NR³²⁰SO₂R³²¹ の少なくとも 1 つで置換されている。ここで、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵、R³⁰⁶、R³⁰⁷、R³⁰⁸、R³⁰⁹、R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³、R³¹⁴、R³¹⁵、R³¹⁶、R³¹⁷、R³¹⁸、R³¹⁹、R³²⁰ 及び R³²¹ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0065】R²⁰¹ 及び R²⁰² の置換基としては、シアノ基、-OR³⁰¹、-SR³⁰²、-CO₂R³⁰³、-OCOR

304、-CONR³⁰⁷R³⁰⁸、-SO₂R³⁰⁹、-SO₂NR³¹⁰R³¹¹、-NR³¹²CONR³¹³R³¹⁴、-NR³¹⁵CO₂R³¹⁶、-COR³¹⁷、-NR³¹⁸COR³¹⁹ 又は NR³²⁰SO₂R³²¹ が好ましく、シアノ基、-OR³⁰¹、-CO₂R³⁰³、-OCOR³⁰⁴ 又は NR³²⁰SO₂R³²¹ がより好ましく、シアノ基、-CO₂R³⁰³ が特に好ましい。置換基が -OR³⁰¹ の場合、R²⁰¹ と R²⁰² とで合計 2 個以上有し、2~4 個有することが好ましく、2 個有することが特に好ましい。

【0066】前記式 (IV-2) 中、R²⁰³ は、炭素原子数 1~10 の置換アルキル基を表、炭素原子数 1~4 の置換アルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。置換基としては、ハロゲン原子又はフッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0067】前記式 (IV-3 a) 及び (IV-3 b) 中、R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶ 及び R²⁰⁷ は、炭素原子数 0~10 の脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、-OR³³¹、-SR³³²、-CO₂R³³³、-OCOR³³⁴、-NR³³⁵R³³⁶、-CONR³³⁷R³³⁸、-SO₂R³³⁹、-SO₂NR³⁴⁰R³⁴¹、-NR³⁴²CONR³⁴³R³⁴⁴、-NR³⁴⁵CO₂R³⁴⁶、-COR³⁴⁷、-NR³⁴⁸COR³⁴⁹ 又は NR³⁵⁰SO₂R³⁵¹ を表し、脂肪族基は、炭素原子数 0

(11)

19

～50が好ましい。R³³¹、R³³²、R³³³、R³³⁴、R³³⁵、R³³⁶、R³³⁷、R³³⁸、R³³⁹、R³⁴⁰、R³⁴¹、R³⁴²、R³⁴³、R³⁴⁴、R³⁴⁵、R³⁴⁶、R³⁴⁷、R³⁴⁸、R³⁴⁹、R³⁵⁰及びR³⁵¹は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶及びR²⁰⁷は、炭素原子数0～30の脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{331}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{333}$ 、 $-\text{OCOR}^{334}$ 、 $-\text{CONR}^{337}\text{R}^{338}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{340}\text{R}^{341}$ 、 $-\text{NR}^{342}\text{CONR}^{343}\text{R}^{344}$ 、 $-\text{NR}^{345}\text{CO}_2\text{R}^{346}$ 、 $-\text{COR}^{347}$ 、 $-\text{NR}^{348}\text{COR}^{349}$ 又は $\text{NR}^{350}\text{SO}_2\text{R}^{351}$ が好ましい。R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶及びR²⁰⁷は、炭素原子数0～30の脂肪族基、 $-\text{OR}^{331}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{333}$ 、 $-\text{OCOR}^{334}$ 、 $-\text{CONR}^{337}\text{R}^{338}$ 、 $-\text{NR}^{348}\text{COR}^{349}$ 又は $\text{NR}^{350}\text{SO}_2\text{R}^{351}$ がより好ましい。

【0068】前記式(IV-4)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、そのいずれかに合計2個以上の $-\text{NR}^{361}\text{SO}_2\text{R}^{362}$ で表される置換基を有し、合計2～5個が好ましく、合計2～3個がより好ましい。R³⁶¹及びR³⁶²は、それぞれ水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。R³⁶¹は水素原子又は脂肪族基が好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0069】前記式(IV-5)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、その何れかに、1個以上の水溶性基を有する。その水溶性基としては、例えば

20

カルボキシル基、4級アンモニウム塩、スルホン酸基等のイオン性親水性基が挙げられ、カルボキシル基が特に好ましい。

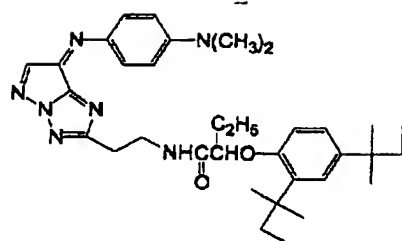
【0070】前記式(IV-1)、(IV-2)、(IV-3a)、(IV-3b)、(IV-4)及び(IV-5)で表される化合物を本発明に用いると、分散経時安定性の点で好ましい。式(IV-1)で表される化合物を本発明に用いると、600nmにおける吸収が小さく好ましいものであり、また紙に印字した際のにじみが少なくなる点で有利である。式(IV-2)で表される化合物を本発明に用いると、耐熱性に優れた画像が得られる点で好ましい。式(IV-3a)及び(IV-3b)で表される化合物を本発明に用いると、シャープな分光吸収特性の優れた色相が得られる点で好ましい。式(IV-4)で表される化合物を本発明に用いると、分散熱安定性の点で好ましい。式(IV-5)で表される化合物を本発明に用いると、粒径の小さい好ましい分散物が得られる点で好ましい。

【0071】以下、前記式(I)で表される化合物(アゾメチン色素)の具体例(I-1)～I-92))を列挙する。

【0072】

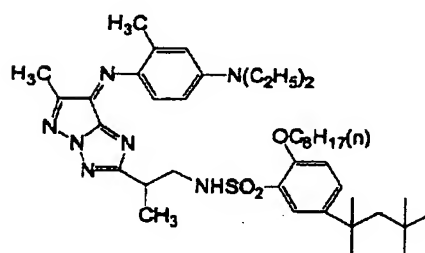
【化13】

(12)

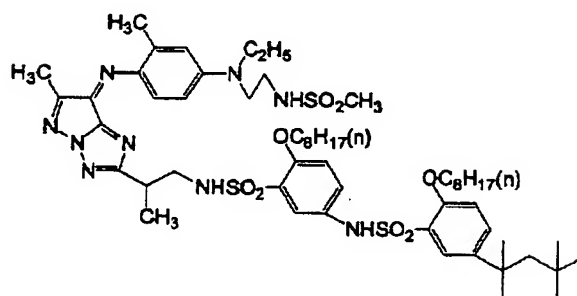
21
I-1)

22

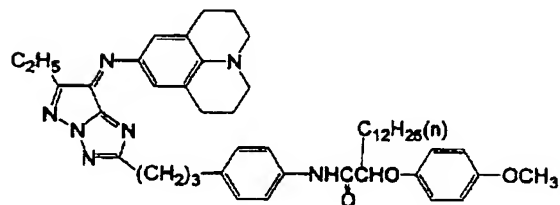
I-2)



I-3)



I-4)



【0073】

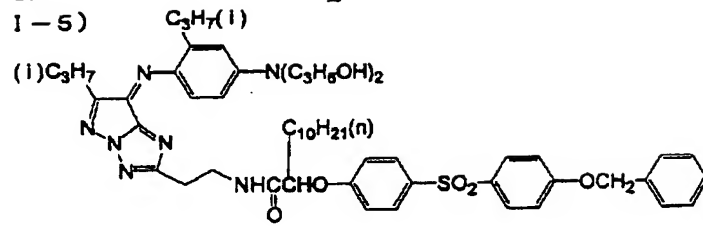
30 【化14】

(13)

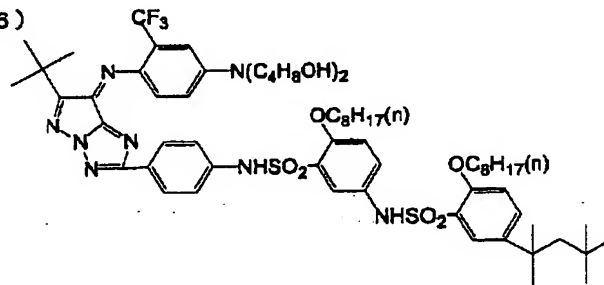
23

24

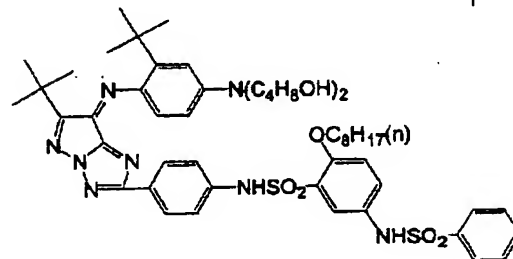
I-5)



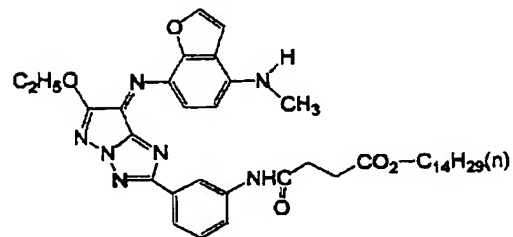
I-6)



I-7)



I-8)



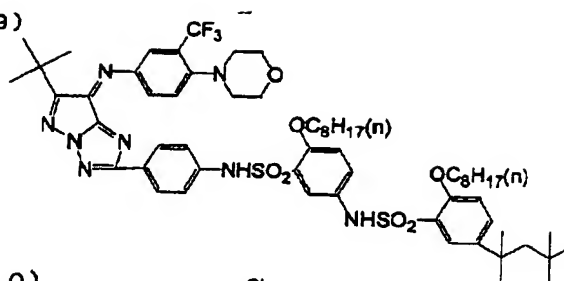
【0074】

【化15】

(14)

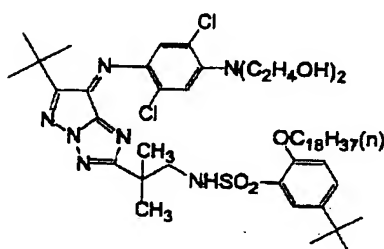
25

I-9)

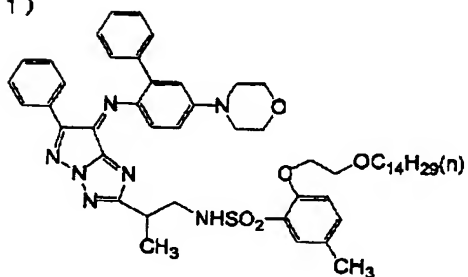


26

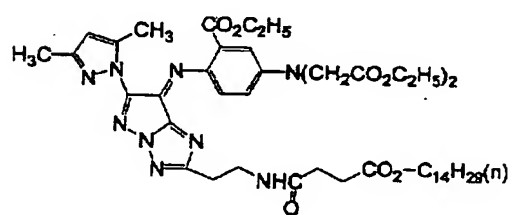
I-10)



I-11)



I-12)



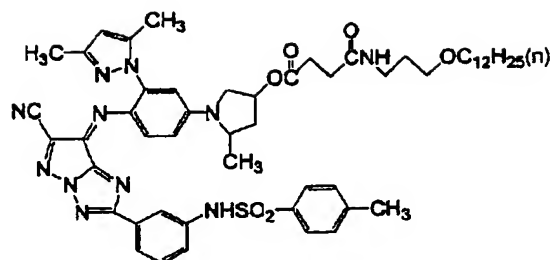
【0075】

【化16】

(15)

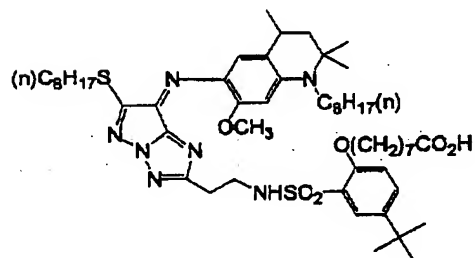
27

I - 13)

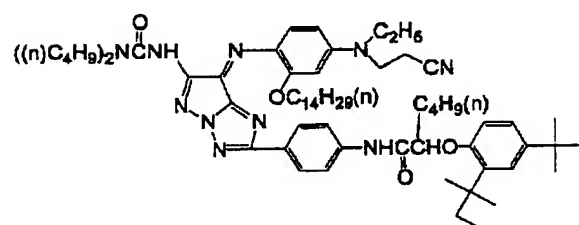


28

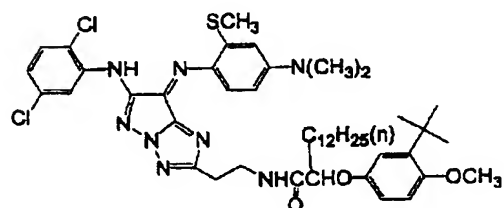
I-14)



I-15)



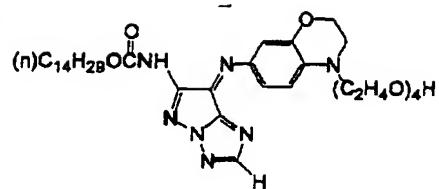
1-16)



【 0 0 7 6 】

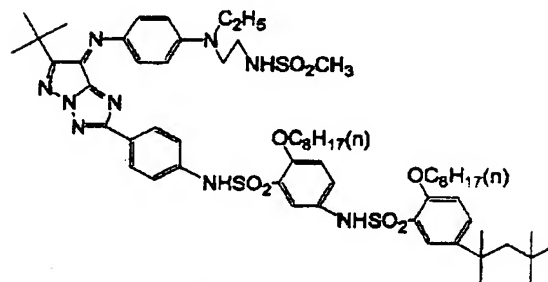
【化 1 7】

(16)

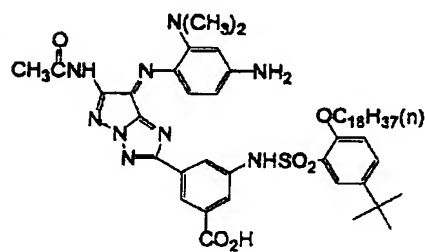
29
I-17)

30

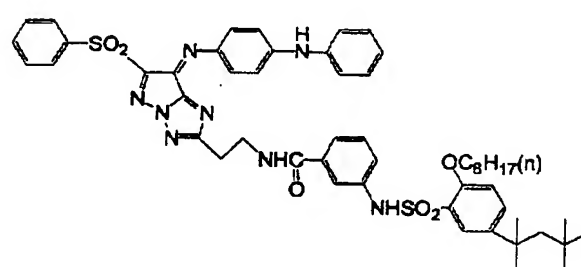
I-18)



I-19)



I-20)



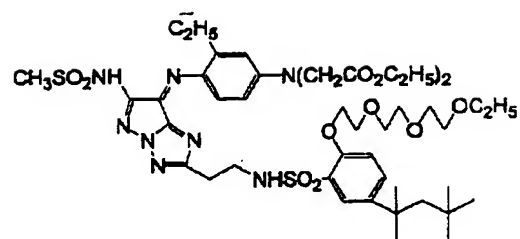
【0077】

【化18】

(17)

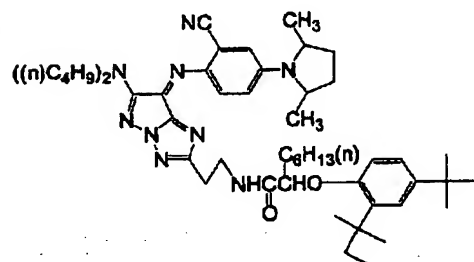
31

I-21)

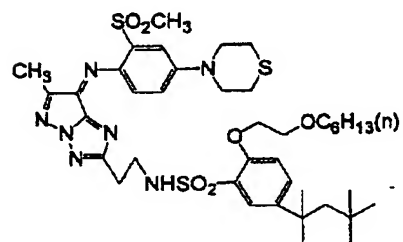


32

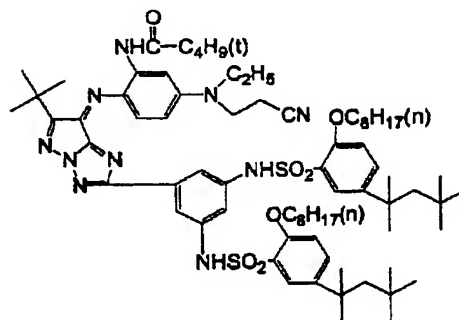
I-22)



I-23)



I-24)



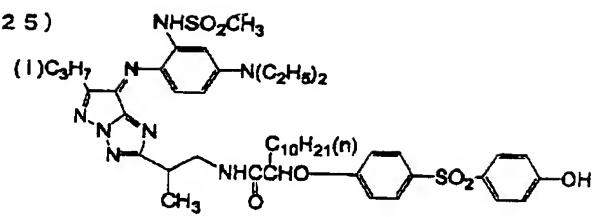
【0078】

【化19】

(18)

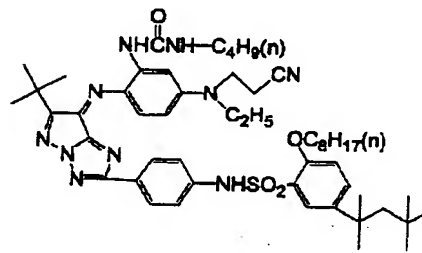
33

I - 25)

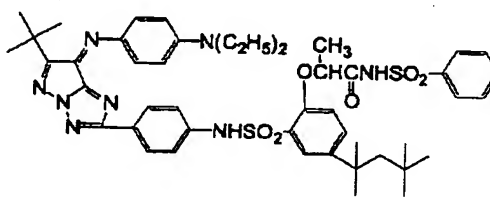


34

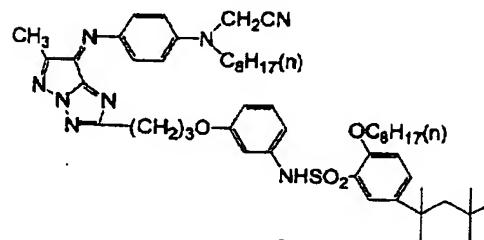
I - 26)



I - 27)



I - 28)



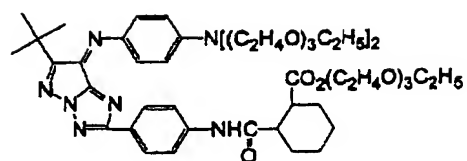
【化20】

【0079】

(19)

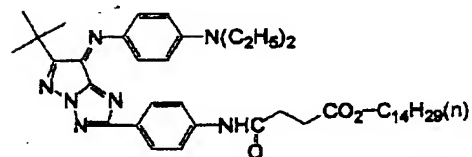
35

I-29)

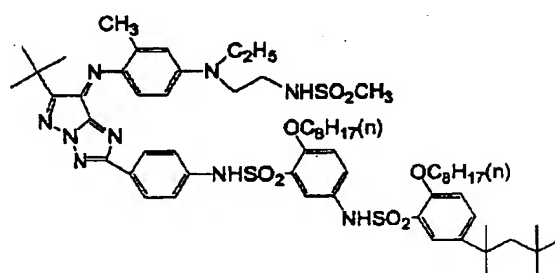


36

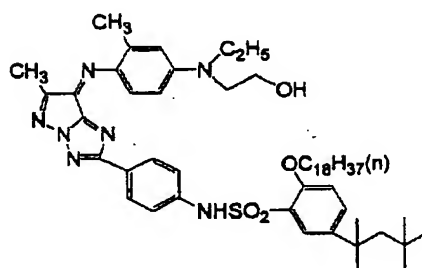
I-30)



I-31)



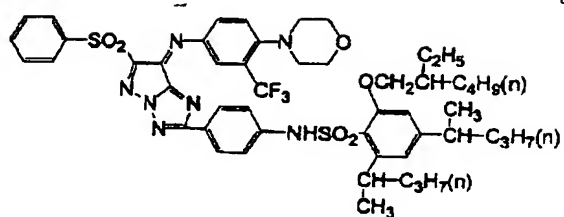
I-32)



【0080】

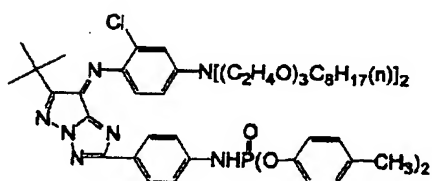
【化21】

(20)

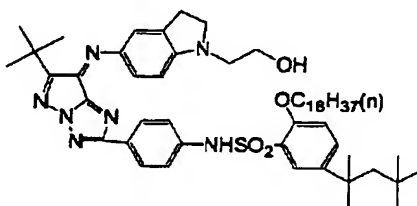
37
I-33)

38

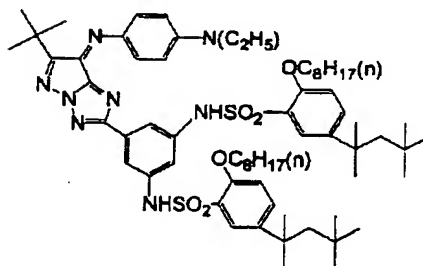
I-34)



I-35)



I-36)



【0081】

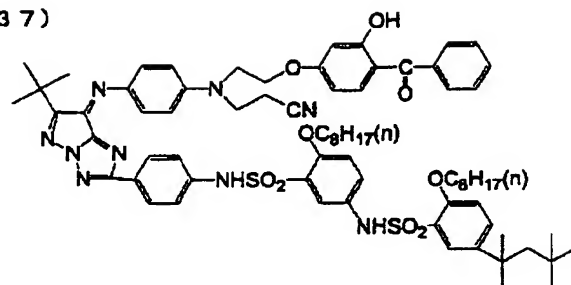
【化22】

(21)

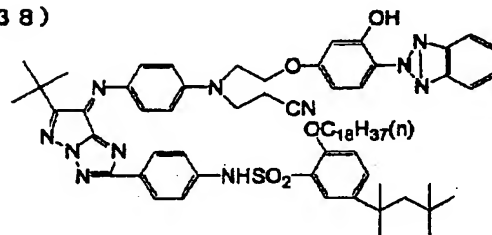
39

40

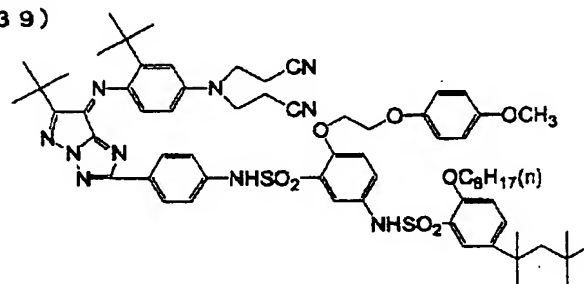
I-37)



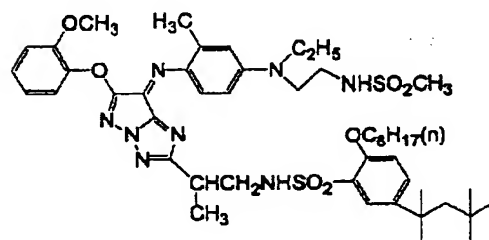
I-38)



I-39)



I-40)



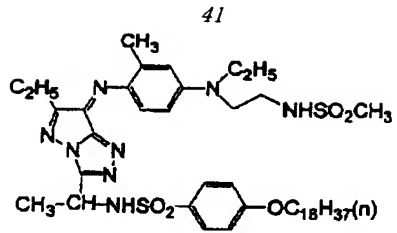
【0082】

【化23】

(22)

42

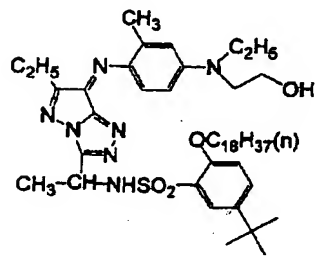
I-41)



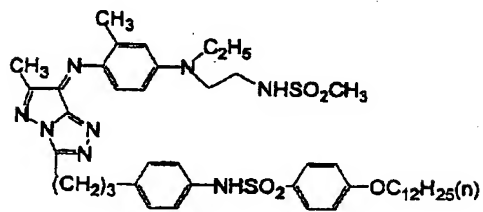
【0083】

【化24】

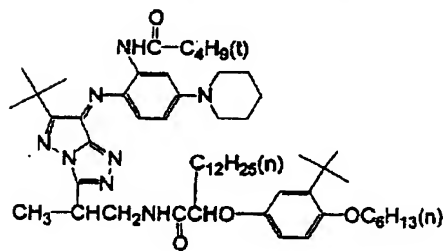
I-42)



I-43)



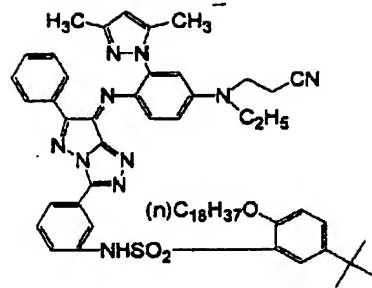
I-44)



(23)

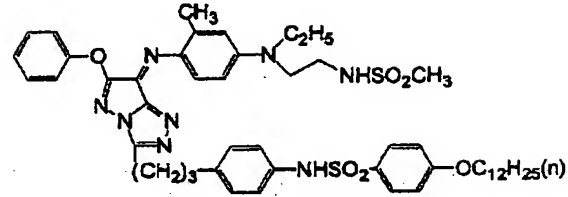
43

I-45)

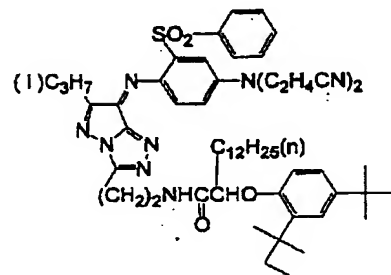


44

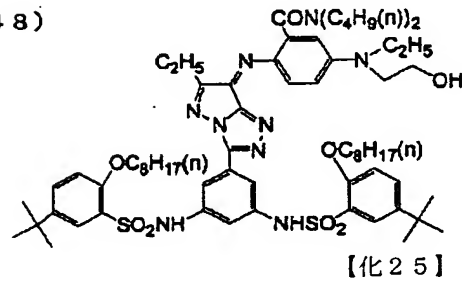
I-46)



I-47)



I-48)



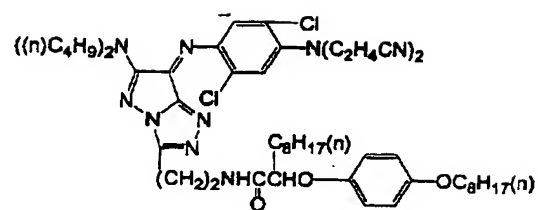
【0084】

【化25】

(24)

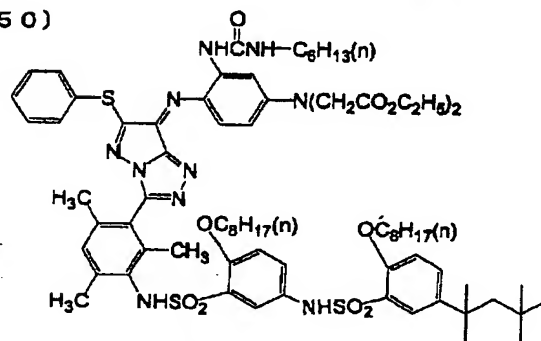
45

I-49)

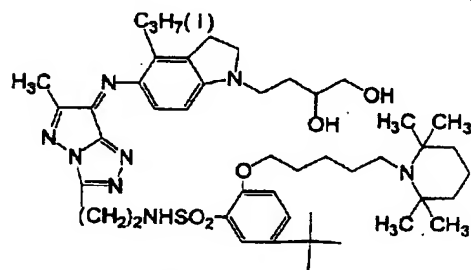


46

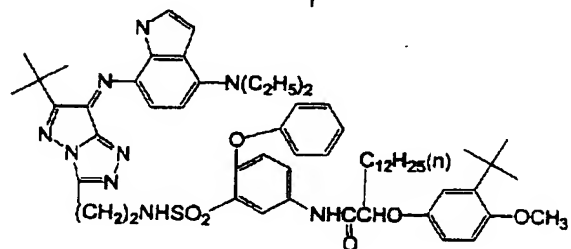
I-50)



I-51)



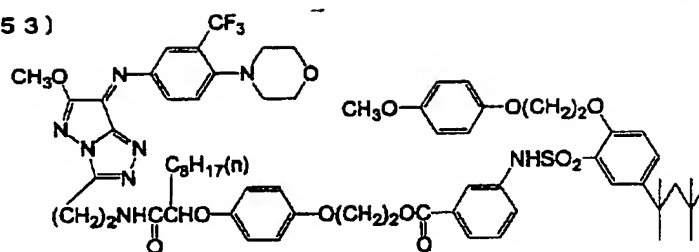
I-52)



【0085】

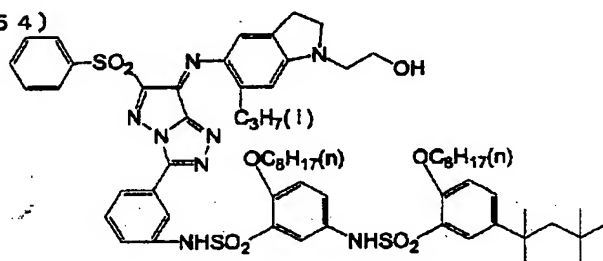
【化26】

(25)

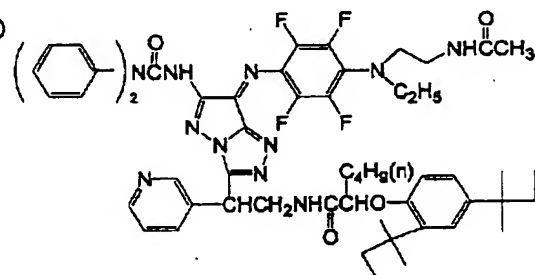
47
I-53)

48

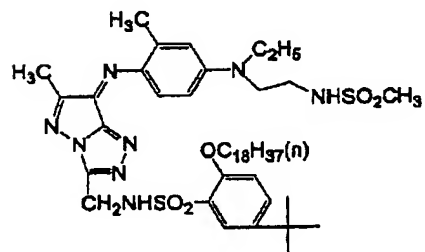
I-54)



I-55)



I-56)



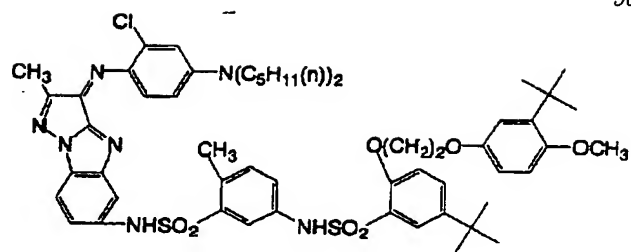
【0086】

【化27】

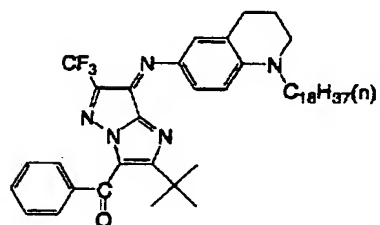
(26)

49
I-57)

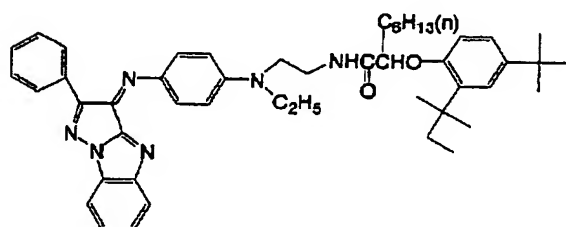
50



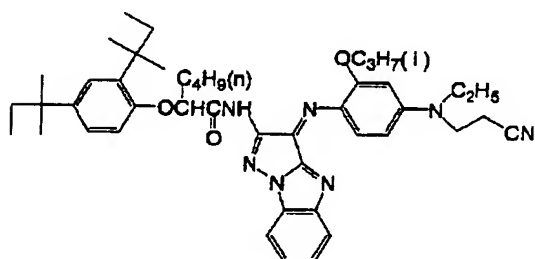
I-58)



I-59)



I-60)

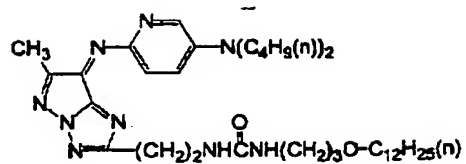


【0087】

【化28】

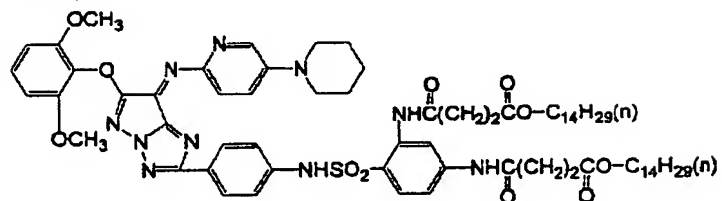
(27)

51
I - 6 1)

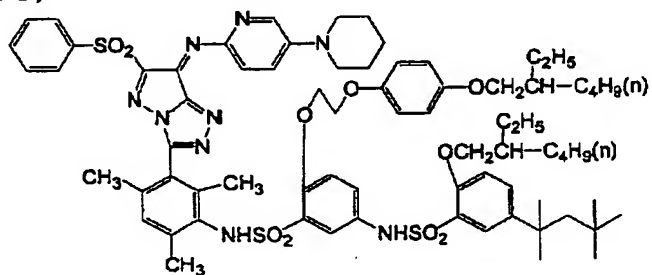


52

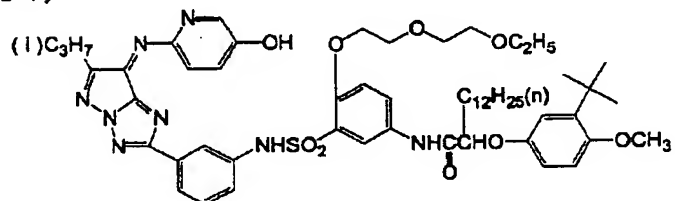
I - 6 2)



I - 6 3)



I - 6 4)



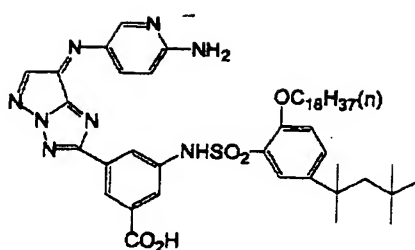
【0088】

【化29】

(28)

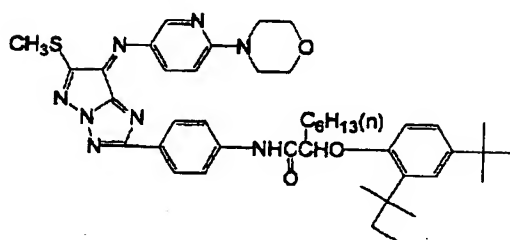
53

I-65)

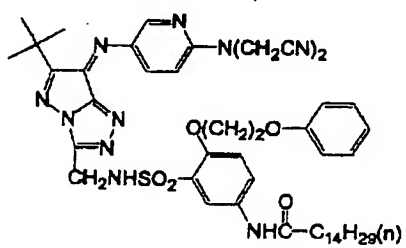


54

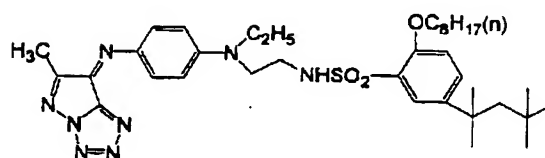
I-66)



I-67)



I-68)

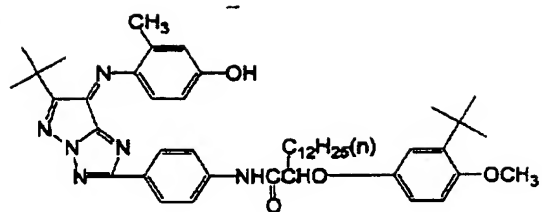


【0089】

【化30】

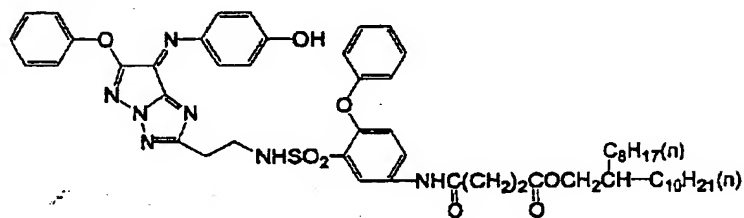
(29)

55
I-69)

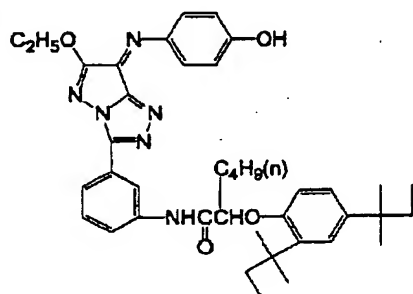


56

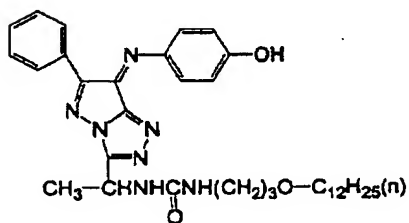
I-70)



I-71)



I-72)

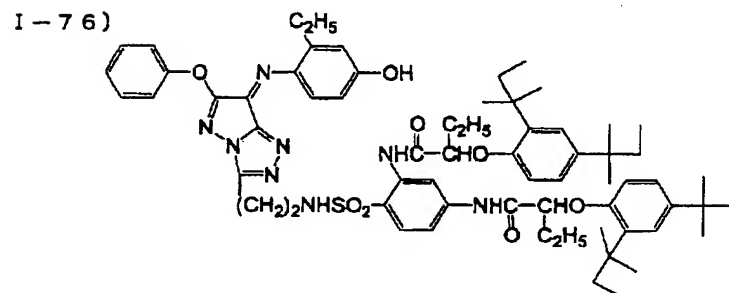
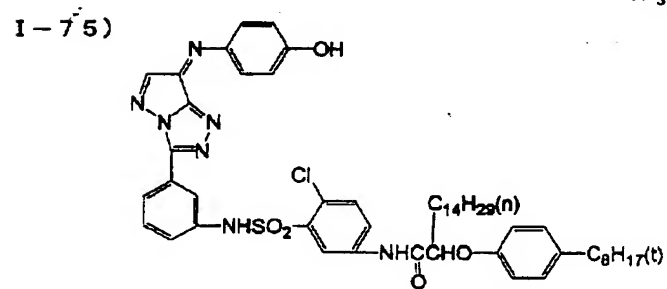
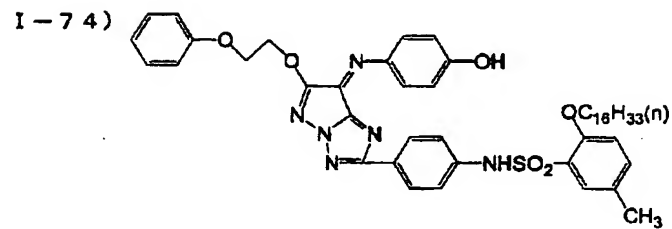
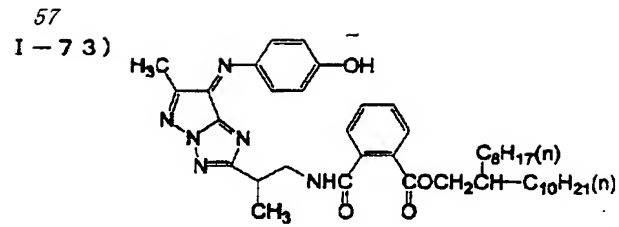


【0090】

【化31】

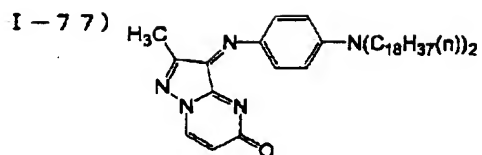
(30)

58



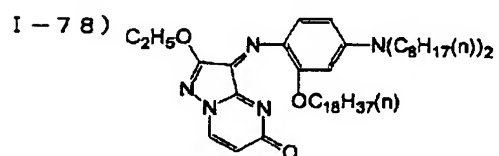
【0091】

【化32】

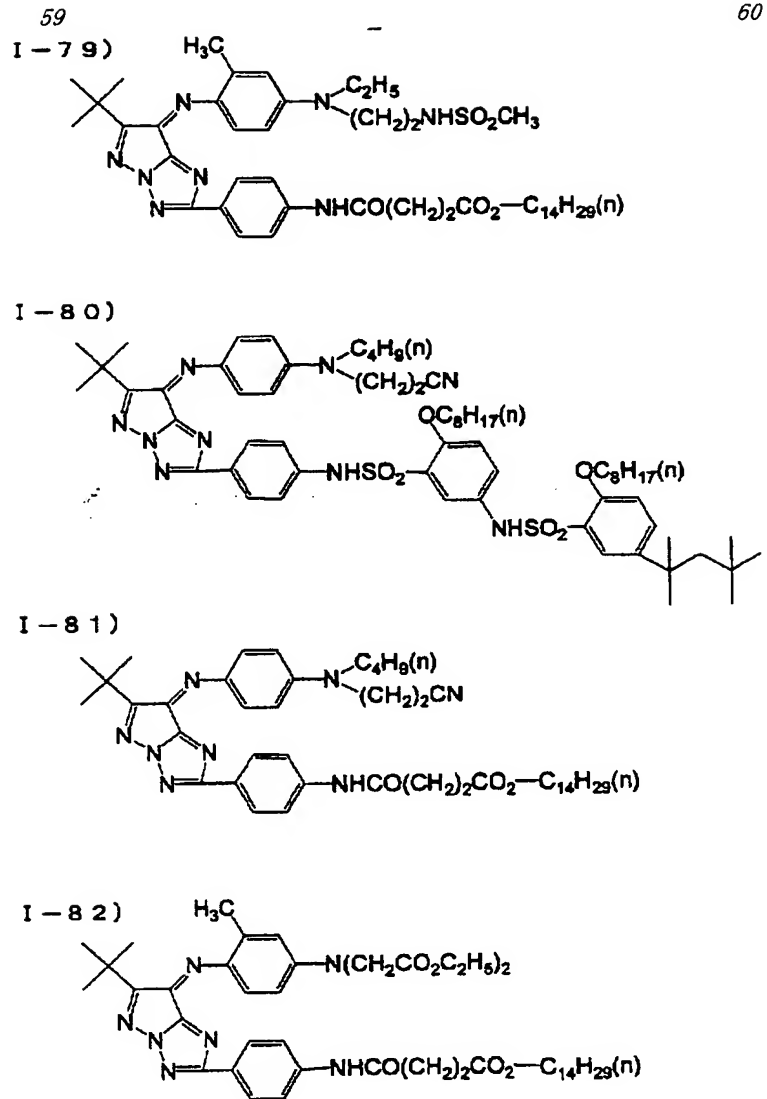


【0092】

【化33】



(31)

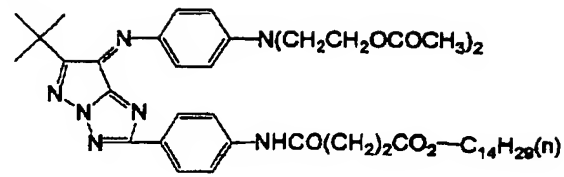


【0093】

【化34】

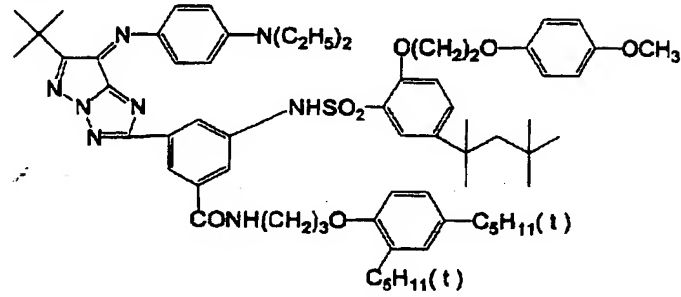
(32)

61
I-83)

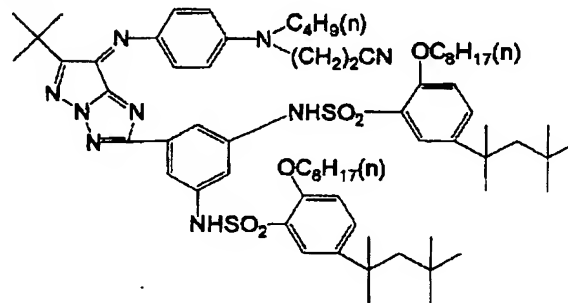


62

I-84)



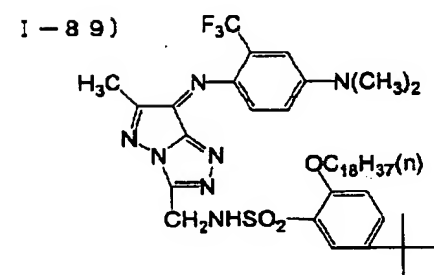
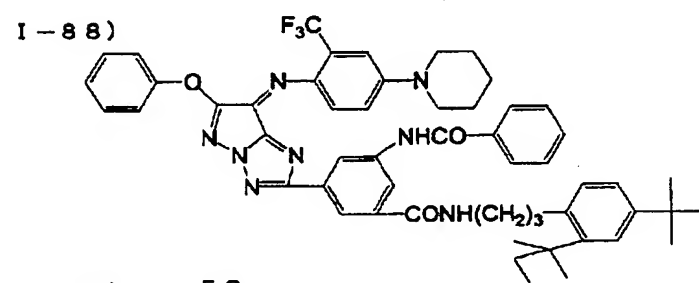
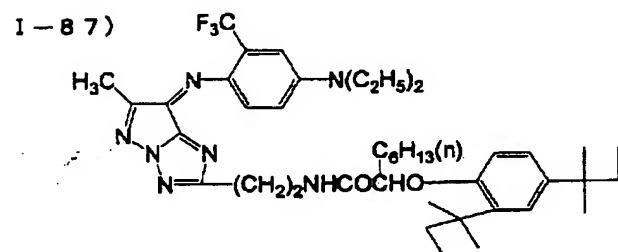
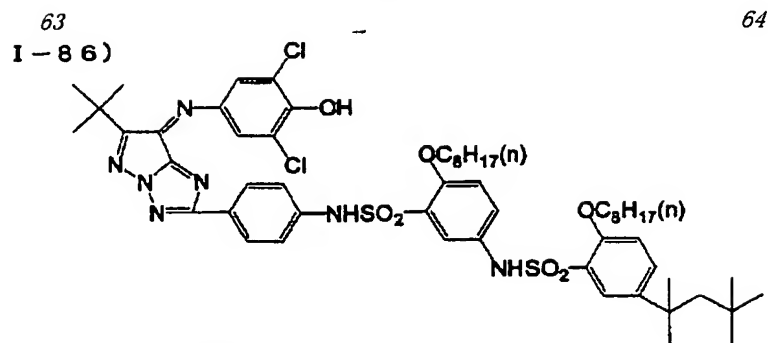
I-85)



【0094】

【化35】

(33)



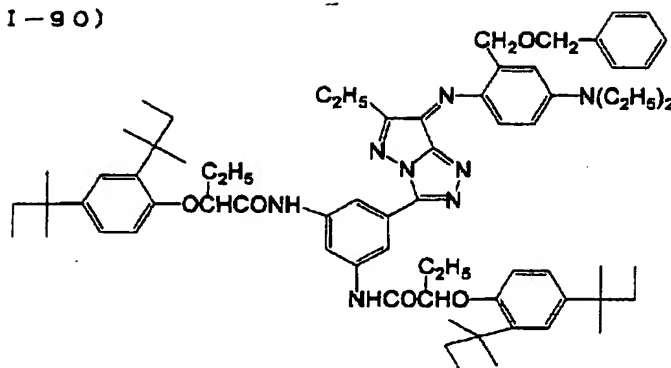
【0095】

【化36】

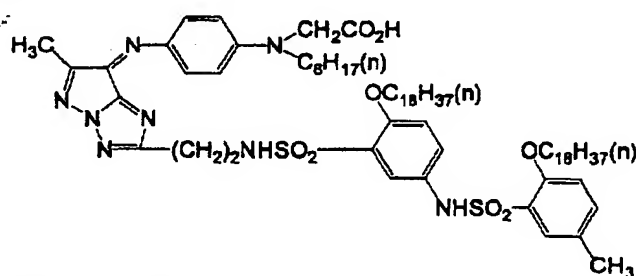
(34)

65
I-90)

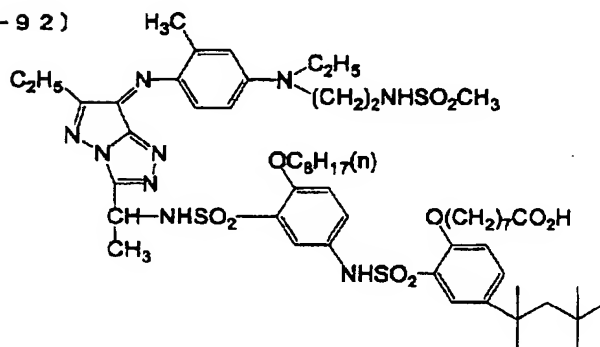
66



I-91)



I-92)



【0096】前記式(I)で表される化合物(アゾメチン色素)は、例えば、特開平4-126772号、特公平7-94180号の各公報に記載された方法に従って合成することができる。また、前記式(I)において、Xが-N=を表し、かつYが-C(R⁸)=を表す化合物、即ち前記式(III)で表される化合物は、例えば、特公平7-14941号、特公平7-100705号、特開平3-184980号、特開平11-265044号の各公報に記載された方法に従って合成することができる。また、前記式(I)において、Xが-C(R⁸)=を表し、かつYが-N=を表す化合物は、例えば、特開平5-127328号、特開平3-15842号の各公報、米国特許第3,725,067号明細書に記載された方法に従って合成することができる。

【0097】上記化合物の中でも、前記式(IV-1)に含まれるものとして、(I-3)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I-9)、(I-10)、(I-11)、(I-12)、(I-13)、(I-15)、(I-17)、(I-18)、(I-21)、(I-23)、(I-24)、(I-26)、(I-28)、

(I-29)、(I-31)、(I-32)、(I-33)、(I-34)、(I-35)、(I-37)、(I-38)、(I-39)、(I-40)、(I-41)、(I-42)、(I-43)、(I-45)、(I-46)、(I-47)、(I-48)、(I-49)、(I-50)、(I-51)、(I-53)、(I-54)、(I-55)、(I-56)、(I-79)、(I-80)、(I-81)、(I-82)、(I-83)、(I-85)、(I-91)及び(I-92)が挙げられる。また前記式(IV-2)に含まれるものとして(I-6)、(I-87)、(I-88)、(I-89)及び(I-90)が挙げられる。また前記式(IV-3a)及び(IV-3b)に含まれるものとして(I-19)、(I-24)、(I-36)、(I-48)、(I-84)、(I-85)、(I-88)及び(I-90)が挙げられる。また前記式(IV-4)に含まれるものとして、(I-3)、(I-6)、(I-7)、(I-9)、(I-18)、(I-21)、(I-24)、(I-31)、(I-36)、(I-37)、(I-39)、(I-40)、(I-41)、

【0098】—油溶性ポリマー—

【 0 1 0 0 】 前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)

【0103】アクリルアミド類、具体的には、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、*tert*-オクチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 β -シアノエチルアクリルアミド、N

(36)

69

ー(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジ
アセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

【0104】メタクリルアミド類、具体的には、メタク
リルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリ
ルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリ
ルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロ
ヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミ
ド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチ
ルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメ
チルメタクリルアミド、β-シアノエチルメタクリルア
ミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリル
アミドなどが挙げられる。

【0105】オレフィン類、具体的には、ジシクロペン
タジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペン
テン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、ク
ロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン
等、スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、
ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレ
ン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メ
トキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレ
ン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香
酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0106】ビニルエーテル類、具体的には、メチルビ
ニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニル
エーテル、メトキシエチルビニルエーテルなどが挙げら
れる。

【0107】その他のモノマーとして、クロトン酸ブチ
ル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコ
ン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチ
ル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸
ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フ
ェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-
ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニ
リデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデ
ン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフ
ェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチル
ホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチ
ルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキ
シエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0108】また、解離性基を有するモノマーとして
は、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン
性の解離性基を有するモノマーが挙げられる。

【0109】前記アニオン性の解離性基を有するモノマ
ーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸
モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

【0110】前記カルボン酸モノマーとしては、例え
ば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン
酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸
モノアルキルエステル(例えば、イタコン酸モノメチ
ル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルな

70

ど)、マレイン酸モノアルキルエステル(例えば、マレ
イン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸
モノブチルなど)などが挙げられる。

【0111】前記スルホン酸モノマーとしては、例え
ば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロ
イルオキシアルカンスルホン酸(例えば、アクリロイル
オキシメタンスルホン酸、アクリロイルオキシエタンス
ルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸など)
、メタクリロイルオキシアルカンスルホン酸(例え
ば、メタクリロイルオキシメタンスルホン酸、メタクリ
ロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシ
プロパンスルホン酸など)、アクリルアミドアルキルス
ルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエ
タンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロ
パンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタ
ンスルホン酸など)、メタクリルアミドアルキルスルホ
ン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタ
ンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロ
パンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブ
タンスルホン酸など)などが挙げられる。

【0112】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビ
ニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン
酸などが挙げられる。

【0113】これらの中でも、アクリル酸、メタクリル
酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリル
アミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキル
スルホン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、ス
チレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロ
パンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブ
タンスルホン酸がより好ましい。

【0114】前記カチオン性の解離性基を有するモノマ
ーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルメタクリ
レート、ジアルキルアミノエチルアタクリレートなどの
3級アミノ基を有するモノマーが挙げられる。

【0115】また、非イオン性分散性基を含有するモノ
マーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノア
ルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル、ポ
リエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン
酸モノマーとのエステル、ポリエチレングリコールモノ
アルキルエーテルとリン酸モノマーとのエステル、ポリ
エチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネ
ート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタ
ン、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマ
ーなどが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノ
アルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数とし
ては、8~50が好ましく、10~30がより好まし
い。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル
のアルキル基の炭素原子数としては、1~20が好まし
く、1~12がより好ましい。

【0116】これらのモノマーは、1種単独で使用され

(37)

71

てビニルポリマーが形成されていてもよいし、2種以上が併用されてビニルポリマーが形成されていてもよく、前記ビニルポリマーの目的（T_g調節、溶解性改良、分散物安定性等）に応じて適宜選択することができる。

【0117】本発明においては、前記ビニルポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものがより好ましく、前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが特に好ましい。

【0118】前記ビニルポリマーにおける解離性基の含量としては、0.1～3.0mmol/gが好ましく、0.2～2.0mmol/gがより好ましい。なお、前記解離性基の含量が、少ない場合にはビニルポリマーの自己乳化性が小さく、多い場合には水溶性が高くなり染料の分散に適さなくなる傾向がある。

【0119】なお、前記解離基として、前記アニオン性の解離基としては、更に、アルカリ金属（例えばNa、Kなど）又はアンモニウムイオンの塩などであってもよく、前記カチオン性の解離基としては、更に、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸）や無機酸（塩酸、硫酸など）の塩であってもよい。

【0120】前記ビニルポリマーの具体例（P-1）～（P-105）を以下に列举する。括弧内の比は質量比を意味する。なお、本発明は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

- 【0121】P-1) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体(50:50)
 P-2) メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体(65:35)
 P-3) ブチルアクリレート-スチレン共重合体(50:50)
 P-4) ポリエチルメタクリレート
 P-5) ポリn-ブチルメタクリレート
 P-6) ポリイソブチルメタクリレート
 P-7) ポリイソプロピルメタクリレート
 P-8) ポリ2-クロロエチルアクリレート
 P-9) ポリ(2-tert-ブチルフェニルアクリレート)
 P-10) ポリ(4-tert-ブチルフェニルアクリレート)
 P-11) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体(90:10)
 P-12) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体(70:30)
 P-13) メチルメタクリレート-スチレン共重合体(50:50)
 P-14) イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体(55:45)
 P-15) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-スチレン共重合体(50:30:20)

【0122】

72

- P-16) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体(85:15)
 P-17) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(65:35)
 P-18) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体(35:35:30)
 P-19) ジアセトンアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体(50:50)
 P-20) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体(70:30)
 P-21) メチルメタクリレート-シクロヘキシルアクリレート共重合体(50:50)
 P-22) tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 P-23) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(80:20)
 P-24) メチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(52:28:20)
 P-25) sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(85:15)
 P-26) n-ブチルメタクリレート-ペンチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(38:38:24)
 P-27) エチルメタクリレート-アクリル酸(95:5)
 P-28) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
 P-29) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)
 P-30) シアノエチルアクリレート-ベンジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 【0123】P-31) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 P-32) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルアクリルアミド-アクリル酸共重合体(55:37:8)
 P-33) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)
 P-34) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)
 P-35) 2-エチルヘキシルメタクリレート-メチルアクリレート-アクリル酸共重合体(40:55:5)
 P-36) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)
 P-37) シクロヘキシルメタクリレート-アリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(35:50:15)
 P-38) イソプロピルメタクリレート-フルフリルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)
 P-39) イソプロピルメタクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)
 P-40) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(72:15:13)
 P-41) イソブチルメタクリレート-2-(2-エトキ

(38)

73

シエトキシ) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(80:10:10)

P-42) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:20:10)

P-43) イソブチルメタクリレート-ジプロピレングリコールモノメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)

P-44) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数9)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(80:10:10)

P-45) イソブチルアクリレート-グリシジルメタクリレート-アクリル酸共重合体(75:15:10)

【0124】P-46) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)

P-47) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体(60:30:10)

P-48) tert-ブチルアクリレート-メタクリル酸共重合体(88:12)

P-49) ヘキシルアクリレート-スチレン-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-50) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体-メタクリル酸共重合体(25:60:15)

P-51) エチルメタクリレート-2-メトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-52) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-53) ビニルアセテート-メタクリル酸共重合体(85:15)

P-54) n-ブチルメタクリレート-アクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-55) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)

P-56) n-ブチルメタクリレート-ブトキシメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-57) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

P-58) イソブチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-59) n-ブチルメタクリレート-ブチルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-60) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

【0125】P-61) n-ブチルメタクリレート-メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-62) n-ブチルメタクリレート-メトキシエチルメ

74

タクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-63) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体(70:15:15)

P-64) イソブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-メタクリル酸共重合体(55:30:15)

P-65) イソブチルメタクリレート-2-(2-メトキシシエトキシ) エチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(50:35:15)

10 P-66) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-67) エチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-68) n-ブチルアクリレート-スチレン-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-69) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

P-70) イソブチルアクリレート-トリエチレングリコールモノメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体
20 (80:10:10)

P-71) n-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-72) n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-73) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

30 P-74) n-ブチルアクリレート-2-ブトキシエチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-75) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0126】P-76) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

P-77) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(60:30:10)

40 P-78) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-79) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-80) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-81) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

50 P-82) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロ

(39)

75

フルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)

P-83) tert-ブチルアクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-84) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-85) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-86) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-87) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)

P-88) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-89) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

P-90) ビニルピロリドン-イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

【0127】P-91) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(90:10)

P-92) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-93) イソブチルアクリレート-ヒドロキシメチルアクリルアミド-2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(80:10:10)

P-94) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-95) ヘキシルメタクリレート-メチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(40:45:15)

P-96) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-ビニルスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-97) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

P-98) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

P-99) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスル

76

ホン酸共重合体(60:30:10)

P-100) n-ブチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(60:30:10)

P-101) エチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-102) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)

10 P-103) イソブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(90.4:9.6)

P-104) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

P-105) n-ブチルメタクリレート-2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸共重合体(90:10)

【0128】前記ビニルポリマーの分子量(Mw)としては、通常1000~100000であり、3000~50000が好ましい。前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子の分散物を得るのが難しくなる傾向があり、100000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒の粘度が増加して分散し難くなる傾向がある。

【0129】-着色微粒子分散物の製造-

本発明の着色微粒子分散物は、前記油性染料と前記油性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体(少なくとも水を含有する液)に分散することにより製造される。具体的には、例えば、予め前記油性ポリマーのラテックスを調製しこれに前記油性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記油性ポリマーと前記油性染料とを含有する有機溶媒に水を添加すること、及び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0130】なお、前記ラテックスとは、水不溶性前記油性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいは前記油性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0131】前記ラテックスの平均粒径としては、通常1~500nmであり、3~300nmが好ましく、3~200nmが特に好ましい。前記ラテックスの粒径分布としては、特に制限はなく、広い粒径分布であってもよいし、単分散の粒径分布であってもよい。なお、ポリマー微粒子については「合成樹脂エマルジョン(奥田

50

(40)

77

平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「高分子ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。

【0132】ここで、予め前記油性染料を含有するラテックスを調製しこれに前記油性染料を含浸させる方法について説明する。なお、ここでは前記油性染料としてビニルポリマーを用いた場合とする。この方法の第一の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマーラテックスとを混合し着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第二の例は、ビニルポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二工程と、前記ビニルポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載の方法が挙げられる。

【0133】ここで、前記共乳化分散法について説明する。なお、ここでは前記油性染料としてビニルポリマーを用いた場合とする。

【0134】この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油性染料と、前記ビニルポリマーとを溶解したビニルポリマー染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマー染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製し、このビニルポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してビニルポリマー微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ビニルポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ビニルポリマーを溶解したビニルポリマー溶液を調製する第一の工程と、前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ビニルポリマー溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0135】前記着色微粒子分散物において、前記油性

78

性ポリマー(ビニルポリマー)の使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10~600質量部が好ましく、50~400質量部がより好ましい。前記油性染料(ビニルポリマー)の使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、600質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油性染料の割合が少なくなり、該着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

10 【0136】一有機溶剤一

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記油性染料(ビニルポリマー)の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0137】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記油性染料(ビニルポリマー)100質量部に対し、10~2000質量部が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2000質量部を超えると、該有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【0138】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは、該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧~減圧条件で10℃~100℃で行うことができ、常圧条件で40~100℃あるいは減圧条件で10~50℃で行うのが好ましい。

【0139】また、本発明の着色微粒子分散物は、高沸点で水に不溶性の有機溶媒(以下「高沸点有機溶媒」ということがある)を含んでいてもよい。前記高沸点有機溶媒の使用量としては、前記油性染料に対し、1~1000重量%が好ましく、10~400重量%がより好ましい。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3~12で

50

(41)

79

あることが必要であり、4～10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

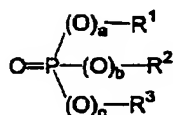
【0140】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0141】前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

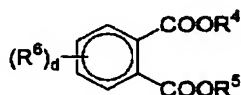
【0142】

【化37】

式〔S-1〕



式〔S-2〕



式〔S-3〕



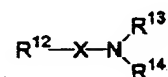
式〔S-4〕



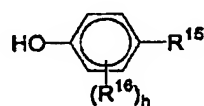
式〔S-5〕



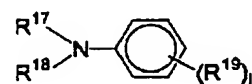
式〔S-6〕



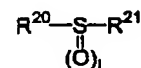
式〔S-7〕



式〔S-8〕



式〔S-9〕



【0143】前記式〔S-1〕において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0144】前記式〔S-2〕において、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R^6 は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I以下同

80

じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。 d は、0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R^6 は同じであつてもよいし、異なつていてもよい。

【0145】前記式〔S-3〕において、 Ar は、アリール基を表す。 e は、1～6の整数を表す。 R^7 は、 e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0146】前記式〔S-4〕において、 R^8 は、脂肪族基を表す。 f は、1～6の整数を表す。 R^9 は、 f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0147】前記式〔S-5〕において、 g は、2～6の整数を表す。 R^{10} は、 g 価の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。 R^{11} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0148】前記式〔S-6〕において、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は、 $-\text{CO}-$ 又は SO_2- を表す。 R^{12} と R^{13} と、又は、 R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0149】前記式〔S-7〕において、 R^{15} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。 R^{16} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 h は、0～3の整数を表す。 h が複数のとき、複数の R^{16} は同じであつてもよいし、異なつていてもよい。

【0150】前記式〔S-8〕において、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。 R^{19} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 i は、0～4の整数を表す。 i が複数のとき、複数の R^{19} は、同じであつてもよいし、異なつていてもよい。

【0151】前記式〔S-9〕において、 R^{20} 及び R^{21} は、脂肪族基又はアリール基を表す。 j は、1又は2を表す。

【0152】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 、 R^{11} ～ R^{21} が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであつてもよく、また不飽和結合を含んでもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0153】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 、 R^{11} ～ R^{21} が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基

(42)

81

であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシ基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0154】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、 R^1 ～ R^6 、 R^8 、 R^{11} ～ R^{21} がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0155】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、 R^7 、 R^9 又は R^{10} が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0156】前記式〔S-9〕において、 A_1 、 A_2 、……、 A_n を与える非発色性エチレン様モノマーの例として、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタアクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類、等が挙げられる。

【0157】次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

【0158】前記式〔S-1〕において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジ

82

ル、p-ノニルフェニル、キシクル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。a、b及びcは、それぞれ独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

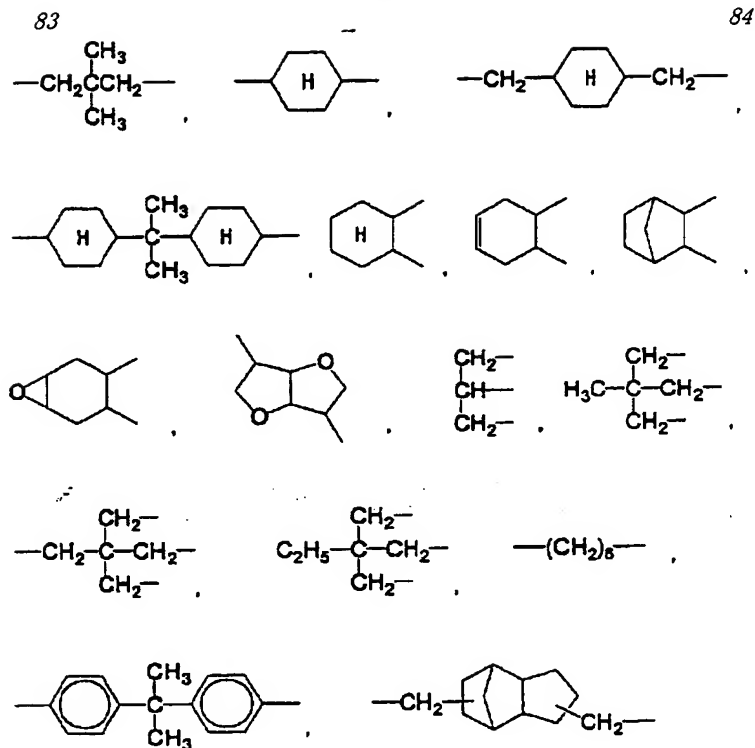
【0159】前記式〔S-2〕において、 R^4 及び R^5 は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R^1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R^1 について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル）である。 R^6 は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。dは、0又は1である。

【0160】前記式〔S-3〕において、 A_r は、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、bは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R^7 は、e個のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記 R^4 について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-(CH₂)₂-、更に以下の基、

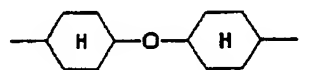
【0161】

【化38】

(43)



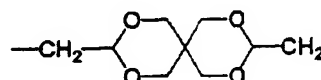
【０１６２】又は、 e 価の炭素原子数 4～24（好ましくは 4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2^*$



* CH_2CH_2- 、更に以下の基が挙げられる。

【0163】

【化 3 9】



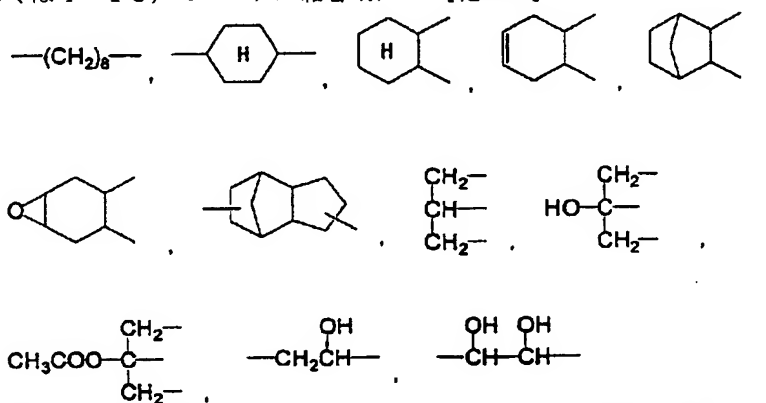
【0164】前記式【S-4】において、 R^8 は、C数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8，9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、fは、1～4（好ましくは1～3）の整数であり、 R^9 は、f 価のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又はc 価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合※

※で互いに連結した炭化水素基（例えば前記R⁷について挙げた基）である。

【0165】前記式〔S-5〕において、 g は、2~4（好ましくは2又は3）であり、 $R10$ は、 g 価の炭化水素基（例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0 1 6 6】

【化40】



【0167】R¹¹は、C数4~24（好ましくは4~18）の脂肪族基又はC数6~24（好ましくは6~1

8) のアリール基 (例えば、前記 R^4 について挙げた脂肪族基、アリール基) である。

(44)

85

【0168】前記式〔S-6〕において、 R^{12} は、C数3～20の脂肪族基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル、4-*t*-オクチルフェノキシメチル、3-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル〕又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記Arについて挙げたアリール基）である。 R^{13} 及び R^{14} は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル）である。 R^{13} と R^{14} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R^{12} と R^{13} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はSO₂を表し、-CO-が好ましい。

【0169】前記式〔S-7〕において、 R^{15} は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、*t*-ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、C数5～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル）C数3～24（好ましくは3～18）のアルキルスルホニル基（例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）又はシアノ基である。

【0170】 R^{16} は、ハロゲン原子（好ましくはCl）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 R^{15} について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-*t*-ブチルフェノキシ、p-*t*-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

86

【0171】前記式〔S-8〕において、 R^{17} 及び R^{18} は、前記 R^{13} 及び R^{14} と同じであり、 R^{19} は前記 R^{16} と同じである。

【0172】前記式〔S-9〕において、 R^{20} 及び R^{21} は、前記 R^1 、 R^2 及び R^3 と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

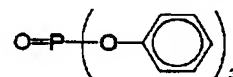
【0173】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81）を示す。

【0174】

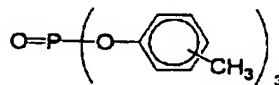
【化41】

式〔S-1〕で表される化合物

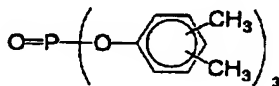
S-1



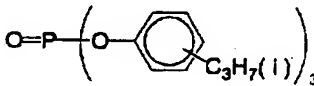
S-2



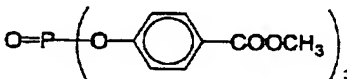
S-3



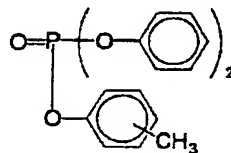
S-4



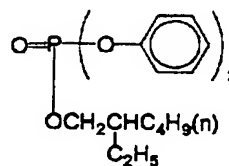
S-5



S-6



S-7

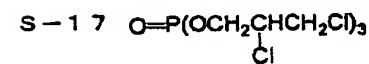
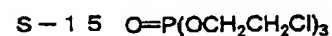
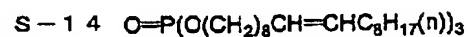
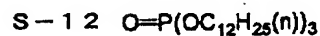
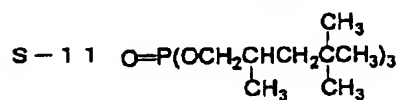
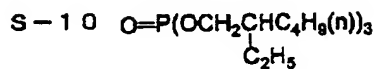


50

87

【0175】

【化42】

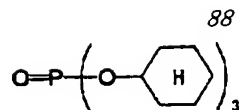


【0176】

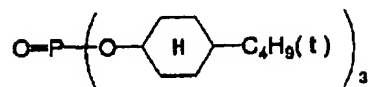
【化43】

(45)

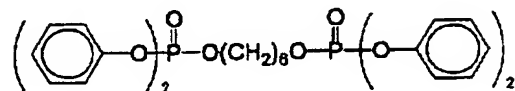
S-18



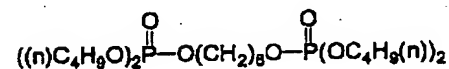
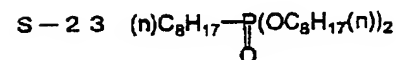
S-19



S-20



S-21

S-22 $((n)\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ 

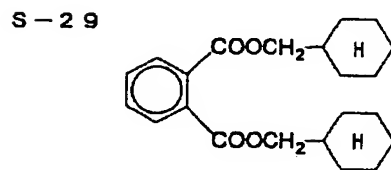
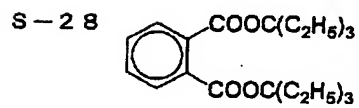
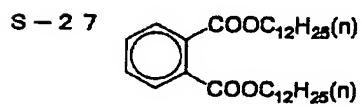
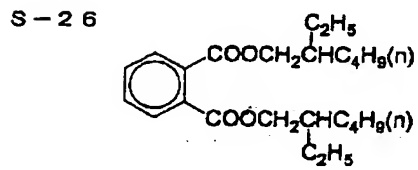
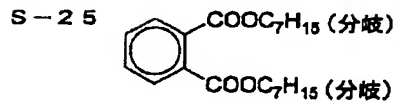
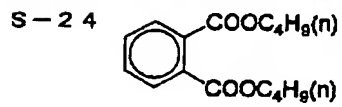
【0177】

【化44】

(46)

89

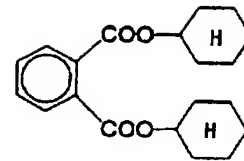
式〔S-2〕で表される化合物



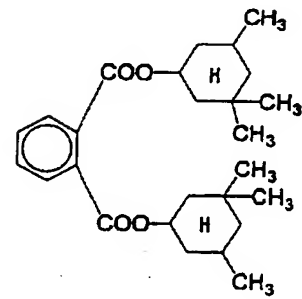
【0178】
【化45】

S-30

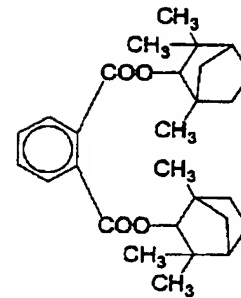
90



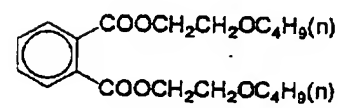
S-31



S-32



S-33



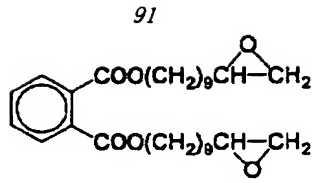
【0179】

30 【化46】

(47)

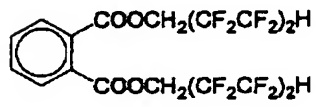
92

S-34

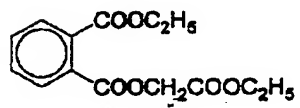


[0180]
【化47】

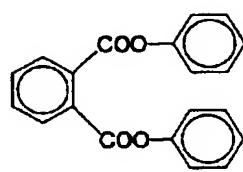
S-35



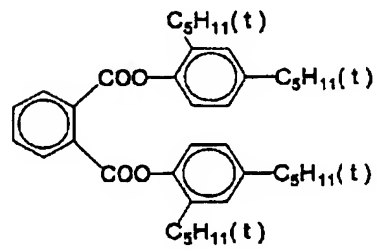
S-36



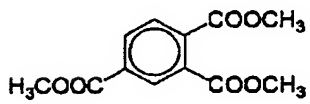
S-37



S-38



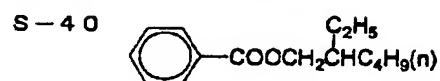
S-39



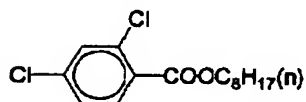
(48)

93

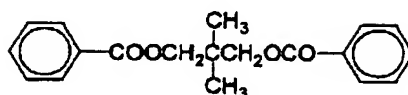
式〔S-3〕で表される化合物



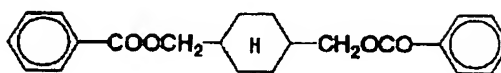
S-41



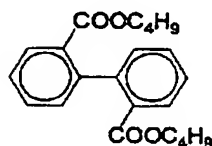
S-42



S-43



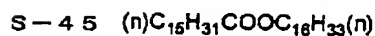
S-44



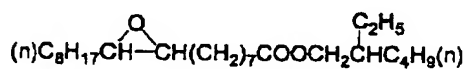
【0181】

* * 【化48】

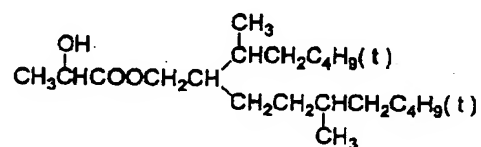
式〔S-4〕で表される化合物



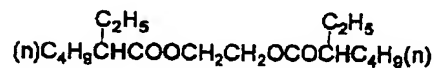
S-46



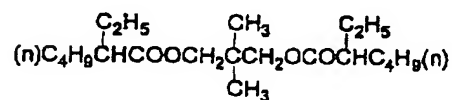
S-47



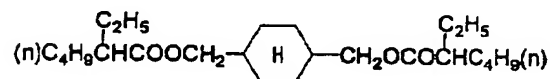
S-48



S-49



S-50



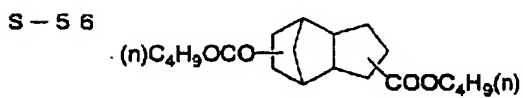
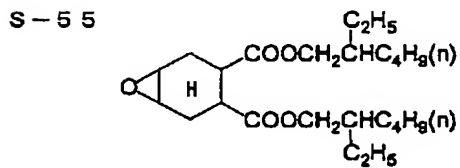
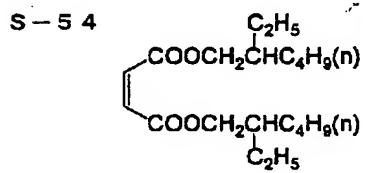
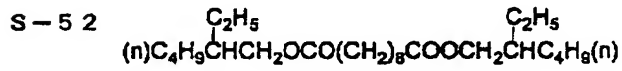
【0182】

【化49】

94

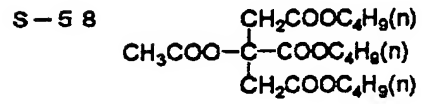
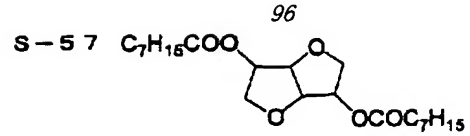
(49)

式〔S-5〕で表される化合物

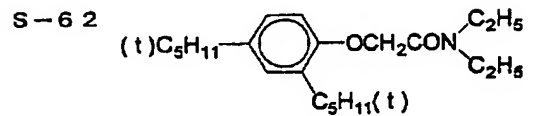
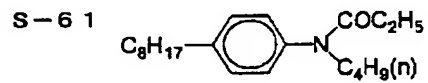
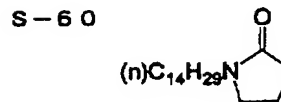
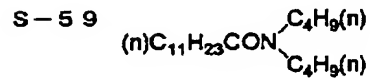


【0183】

【化50】



式〔S-6〕で表される化合物

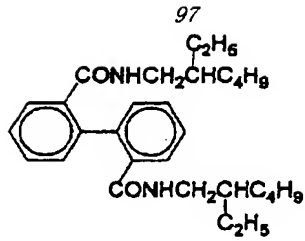


【0184】

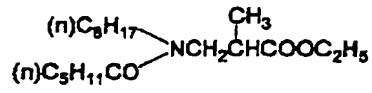
【化51】

(50)

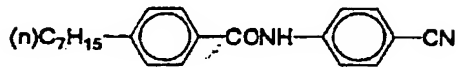
S-63



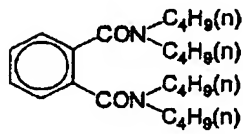
S-64



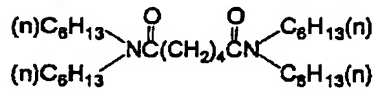
S-65



S-66



S-67

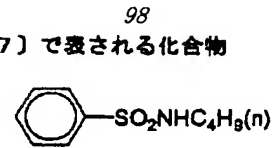


[0185]

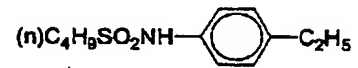
[化52]

式〔S-7〕で表される化合物

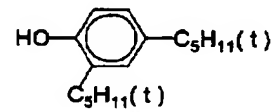
S-68



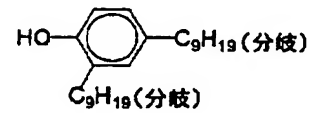
S-69



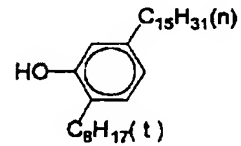
S-70



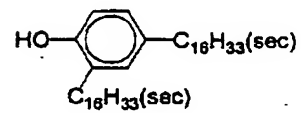
S-71



S-72



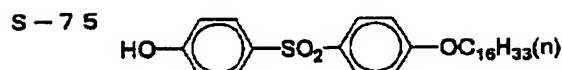
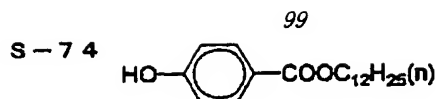
S-73



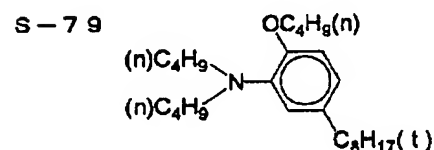
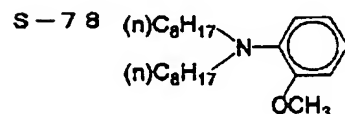
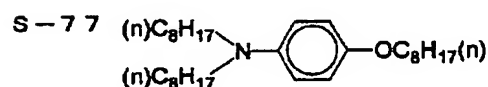
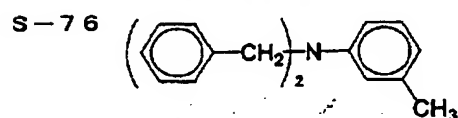
[0186]

30 [化53]

(51)



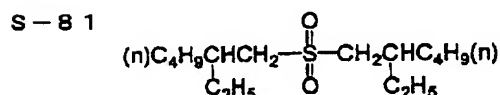
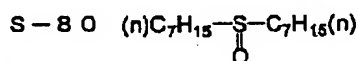
式【S-8】で表される化合物



【0187】

【化54】

式【S-9】で表される化合物



【0188】これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0189】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271

100

号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0190】—添加剤—

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤などが挙げられる。

【0191】前記中和剤は、前記油性ポリマー（ビニルポリマー）が未中和の前記解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散物のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリなどが挙げられる。

【0192】前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5～10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0～10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0193】前記分散剤、分散安定剤は、ビニルポリマーラテックス、ビニルポリマー溶液、染料溶液、少なく

とも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、ビニルポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、ビニルポリマー、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油性染料と前記油性ポリマー（ビニルポリマー）との合計に対し、0～100質量%であり、0～20質量%が好ましい。

【0194】—着色微粒子—

前記着色微粒子においては、前記油性ポリマー中に前記油性染料が分散されているのが好ましい。前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1～45質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1～500nmが好ましく、3～300nmがより好ましく、3～200nmが特に好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

【0195】—着色微粒子分散物の用途—

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット用インクに特に好適に使用することができる。

【0196】前記着色微粒子分散物を、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインクとして使用する場合、該インクの被記録材としては、特に制限はなく公知の材料が挙げられるが、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0197】（インクジェット用インク及びインクジェット記録方法）本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0198】—その他の成分—

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【0199】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方

式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0200】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例として、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体、が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらの乾燥防止剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記乾燥防止剤の前記インクジェット用インク中の含有量としては、10～50質量%が好ましい。

【0201】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。

【0202】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤、等が挙げられる。前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（ブリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット用インク中に5～30質量%程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0203】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号

公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

【0204】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0205】前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0206】前記pH調整剤としては、前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0207】前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力としては、25～70mPa・sが好ましく、25～60mPa・sがより好ましい。また、本発明のインクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0208】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0209】本発明のインクジェット用インクは、公知の被記録材に好適に印字等することができる。前記被記録材としては、特に制限はないが、インクジェット専用紙が好ましい。前記インクジェット専用紙としては、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-2767

89号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報、等に記載されているものが挙げられる。

【0210】また、本発明においては、前記被記録材として、前記インクジェット専用紙の外、以下の記録紙及び記録フィルムが好適に使用される。前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と、インク受容層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層してなる。なお、インク受容層をはじめとする各層は、それぞれ1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0211】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなるものが挙げられる。前記パルプには、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等が添加混合されていてもよい。前期支持体は、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置を用いて形成することができる。前記支持体としては、更に合成紙、プラスチックフィルムシート等であってもよい。

【0212】前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、坪量は10～250g/m²が望ましい。

【0213】前記支持体には、前記インク受容層を、更に必要に応じて選択した前記バックコート層を、直接積層してもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記インク受容層及び前記バックコート層を設けてもよい。また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0214】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく、前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加されているのがより好ましい。

【0215】前記インク受容層は、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有する。

【0216】前記顔料としては、白色顔料が好ましい。前記白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、

水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が挙げられる。これらの中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸が特に好ましい。

【0217】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記顔料に対する付着性、

10 インク受容層の耐剥離性の点で、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0218】前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましく、そのためにはポリマー媒染剤が好ましい。前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤が好適に挙げられる。これらのポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される点で好ましい。

【0219】前記耐水化剤は、画像を耐水化させる目的で使用される。前記耐水化剤としては、カチオン樹脂が好ましい。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の中でも、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンが

特に好ましい。前記カチオン樹脂の含有量としては、前記インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、3~10質量%がより好ましい。

【0220】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0221】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0222】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。

【0223】前記バックコート層は、白色顔料、水性バインダー、その他の成分を含有する。

【0224】前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が挙げられる。

【0225】前記水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子、等が挙げられる。

【0226】前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0227】なお、前記記録紙及び記録フィルムにおけ

(55)

107

る各層には、ポリマーラテックスが添加されてもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスとしては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載されたものが挙げられる。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリマーラテックスを前記媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【0228】本発明のインクジェット用インクは、いかなるインクジェット記録方式にも適用でき、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる *

108

*音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式、等に好適に使用される。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

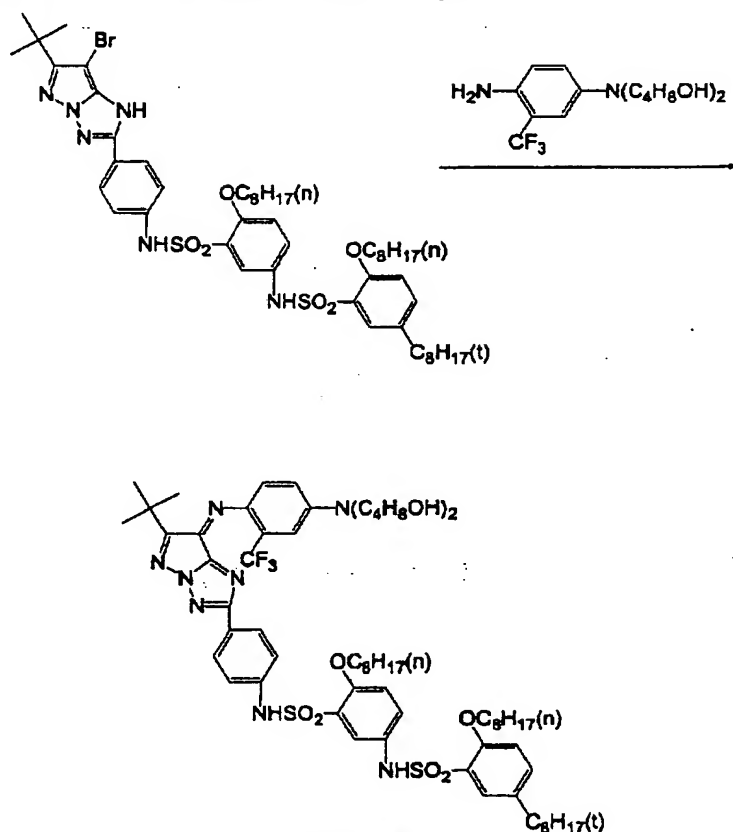
【0229】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0230】<合成例1(油溶性染料I-6の合成)> 下記反応式に基づき例示化合物(I-6)を合成した。

【0231】

【化55】



例示化合物 I-6)

【0232】3ツロフラスコに第一の化合物(前記反応式における矢印の左側化合物)を99.8g、トリエチルアミン83.7ml、酢酸エチル1000ml、及び、N,N-ジメチルアセトアミド300mlを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへ第二の化合物(前記反応式における矢印の上側化合物)を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加した。5分そのまま攪拌を続けた後、再びここへ前記第二の化合物を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミ

ド3.6gを添加した。その後、更に前記第二の化合物を12.2g添加し、続けてN-ブロモスクシンイミド3.6gを添加する操作を4回行い、添加終了後室温で1時間攪拌した。その後、ここへ水700mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600mlの水と1000mlの飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し

(56)

109

た後、酢酸エチルとn-ヘキサンとにて晶析を行なって
目的の例示化合物 (I-6) 108.7 gを得た (収率
88%)。なお、出発物質である前記第一の化合物は、
特公平7-14941号公報に記載された方法を参照し
て合成した。また、前記第二の化合物は、特開平11-
12251号公報に記載された方法を参照して合成し

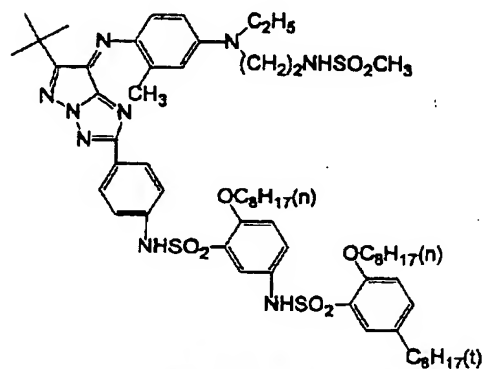
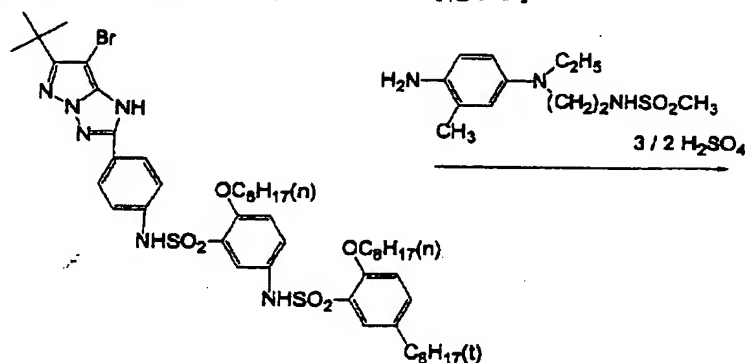
110

* た。

【0233】<合成例2 (油溶性染料 I-31の合成)
>下記反応式に基づき例示化合物 (I-31) を合成し
た。

【0234】

【化56】



例示化合物 I-31)

【0235】3ツロフラスコに第一の化合物 (前記反応
式における矢印の左側化合物) を99.8 g、第二の化
合物 (前記反応式における矢印の上側化合物) 52.4
g、炭酸カリウム82.8 g、酢酸エチル700 ml、
イソプロピルアルコール350 ml、及び、水580 m
lを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキシ
硫酸アンモニウム27.4 gを水250 mlに溶解した
水溶液を20分かけて滴下した。添加終了後、室温で1
時間攪拌した後、ここへ水400 mlを加えて抽出し、
得られた酢酸エチル層を、500 mlの水と100 ml
の飽和食塩水からなる混合溶液で5回洗浄した。こうし

て得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥
し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残
留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の
例示化合物 (I-31) 113.9 gを得た (収率96
%)。

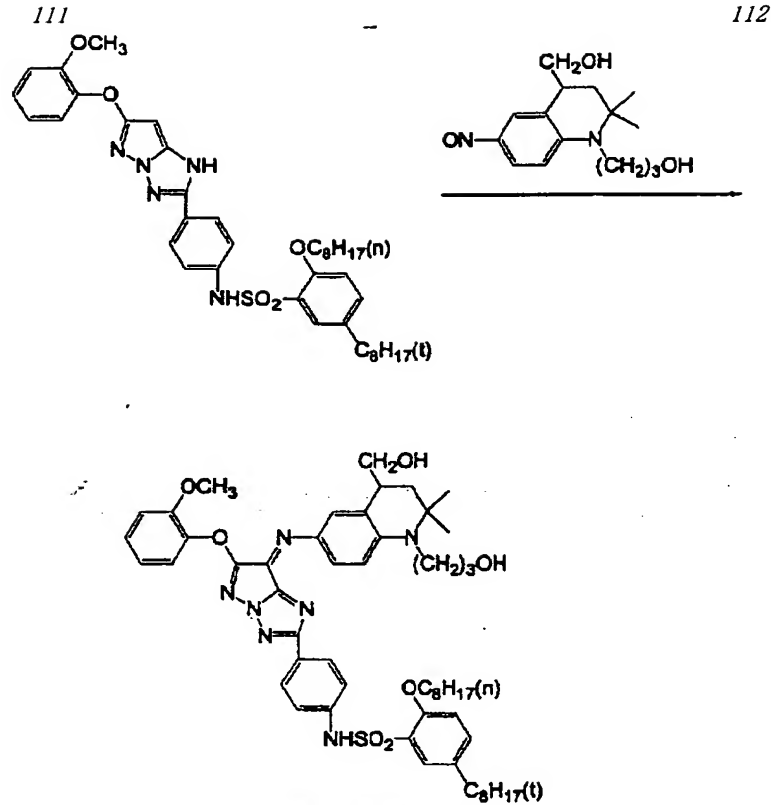
【0236】<合成例3 (油溶性染料 I-40の合成)
>下記反応式に基づき例示化合物 (I-40) を合成し
た。

【0237】

【化57】

40

(57)



例示化合物 I-40)

【0238】3ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を109.5g、第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）を36.2g、及び、エタノール500mlを入れ、室温にて攪拌しながらここへ無水酢酸15.9mlを10分かけて滴下した。その後、室温で4時間攪拌し、ここへ酢酸エチル1l、水700mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、600mlの水と100mlの飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物を

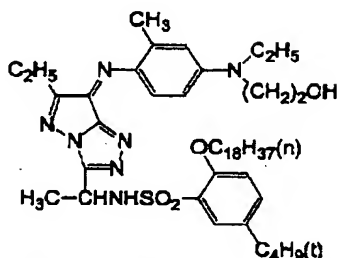
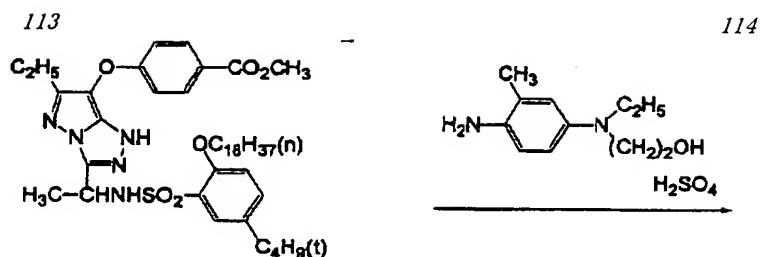
カラムクロマトグラフィーにて精製して、目的の例示化合物（I-40）132.0gを得た（収率92%）。なお、出発物質である第一の化合物は、特開平2-149582号公報に記載された方法を参照して合成した。また、前記第二の化合物は、特開平11-12251号公報に記載された方法を参照して合成した。

【0239】<合成例4（油溶性染料I-42の合成）>下記反応式に基づき例示化合物（I-42）を合成した。

【0240】

【化58】

(58)



例示化合物 I-42)

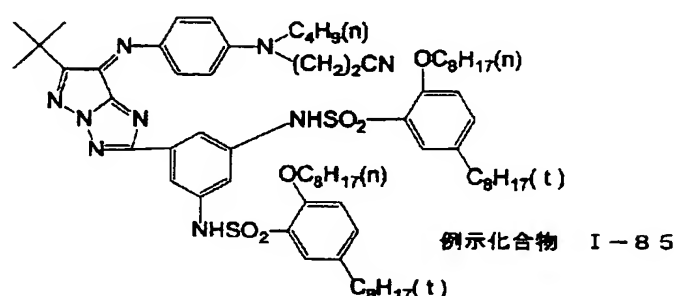
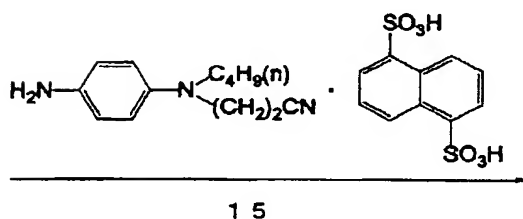
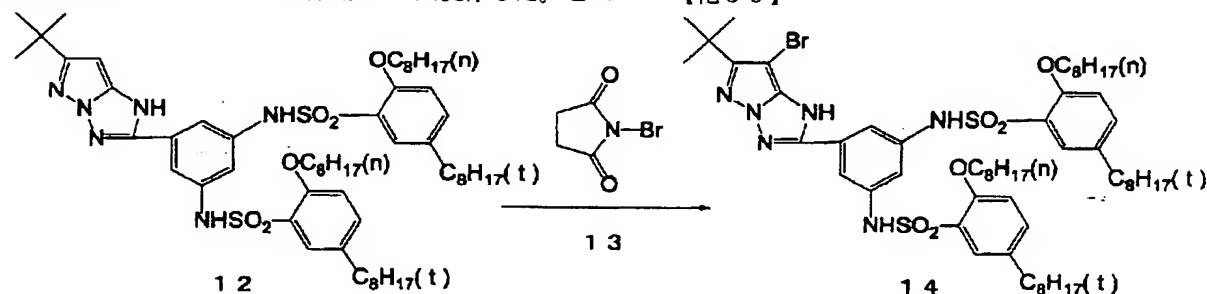
【0241】3ツロフラスコに第一の化合物（前記反応式における矢印の左側化合物）を55.6g、第二の化合物（前記反応式における矢印の上側化合物）を24.6g、炭酸カリウム58.0g、酢酸エチル500ml、イソプロピルアルコール250ml、及び、水330mlを入れ、室温にて攪拌しながら、ここへペルオキソ二硫酸アンモニウム19.2gを水200mlに溶解した水溶液を10分かけて滴下した。添加終了後、室温で2時間攪拌した後、ここへ水200mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を、300mlの水と80mlの飽和食塩水とからなる混合溶液で5回洗浄した。こ*

うして得られた酢酸エチル層を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物にアセトニトリルを加えて晶析を行なって、目的の例示化合物（I-42）49.1gを得た（収率84%）。なお、出発物質である前記第一の化合物は、特開平5-127328号公報に記載された合成法の通り合成した。

【0242】＜合成例5＞下記式に基づき例示化合物（I-85）を合成した。

【0243】

【化59】



例示化合物 I-85

【0244】3ツロフラスコに化合物12を103.1g、酢酸エチルを1.6l及びN,N-ジメチルアセト

アミド300mlを入れ、室温にて攪拌しながらここへ化合物13を17.8g添加し、そのまま1時間攪拌し

50

(60)

117

化合物No.	吸収極大 (λ_{\max})	モル吸光係数 (ϵ)
I-6	542.0nm	4.51×10^4
I-7	570.3nm	4.41×10^4
I-18	532.4nm	5.17×10^4
I-27	534.8nm	4.89×10^4
I-29	532.1nm	4.77×10^4
I-30	533.5nm	5.48×10^4
I-31	543.6nm	5.43×10^4
I-38	538.6nm	5.35×10^4
I-40	531.5nm	5.45×10^4
I-41	527.8nm	5.15×10^4
I-43	522.3nm	5.39×10^4
I-48	522.3nm	5.39×10^4

【0250】＜合成例7（ビニルポリマーP-33の合成）＞
 n-ブチルメタクリレート37.5部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール40部、ジクロロエタン60部、及び、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を0.05部加え、更に同温度で5時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69mmol/gであり、その分子量（Mw）が61000であり、その溶液の固形分は35%であった。以下、このビニルポリマーの溶液をビニルポリマー溶液（A-1）と略記する。

【0251】＜合成例8（ビニルポリマーP-27の合成）＞
 前記合成例5において、ブチルメタクリレート37.5部、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート10.0部、及び、アクリル酸2.5部の代りに、エチルメタクリレート47.5部、ドデシルメルカプタン0.4部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例5と同様にした。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.69mmol/gであり、その分子量（Mw）が24000であり、その溶液の固形分は34%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液（A-2）と略記する。

【0252】＜合成例9（ビニルポリマーP-34の合成）＞
 メチルメタクリレート23.8部、n-ブチルアクリレート23.8部、及びアクリル酸2.5部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール100部、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.25部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液

118

を2時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を0.05部加え、更に同温度で10時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.68mmol/gであり、その分子量（Mw）が42000であり、その溶液の固形分は36%であった。以下、このビニルポリマー溶液を、ビニルポリマー溶液（A-3）と略記する。

【0253】＜合成例10（ビニルポリマーP-86の合成）＞
 エチルメタクリレート72.3部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部からなる混合液を調製した。次に、イソプロピルアルコール20部、及び、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.4部をフラスコに仕込み、窒素シール下に攪拌しながら、80℃まで昇温させた後、前記混合液を3時間かけて滴下し、滴下終了後、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）を0.2部加え、更に同温度で8時間反応させた。以上により目的のビニルポリマーが得られた。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.42mmol/gであり、その分子量（Mw）が56000であり、その溶液の固形分は47%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液（A-4）と略記する。

【0254】＜合成例11（ビニルポリマーP-88の合成）＞
 前記合成例8において、エチルメタクリレート72.3部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部の代りに、イソブチルメタクリレート72.3部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ7.7部、水25部、及びイソプロピルアルコール70部からなる混合液を用いた以外は、前記合成例8と同様にした。得られたビニルポリマーは、その解離性基の含量が0.42mmol/gであり、その分子量（Mw）が60000であり、その溶液の固形分は46%であった。以下、このビニルポリマー溶液をビニルポリマー溶液（A-5）と略記する。

【0255】＜製造例1（着色微粒子分散物（B-1）の調製）＞
 イソプロピルアルコール10部、前記ビニルポリマー溶液（A-1）9.1部、及び前記油性染料（I-30）0.8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウム2.3部を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水50部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で35nmであった（マイクロトラックUPA150；日機装（株）社製で測定）。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する。

【0256】＜製造例2（着色微粒子分散物（B-2）

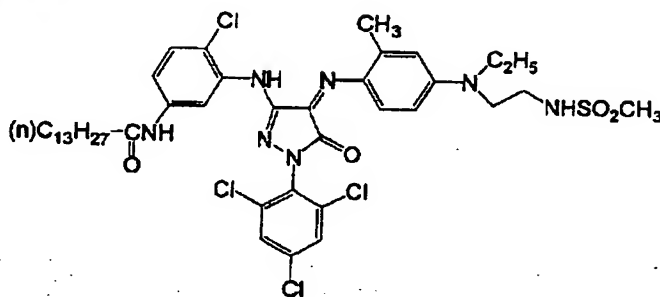
(61)

119

の調製) > イソプロピルアルコール4部、テトラヒドロフラン6部、前記ビニルポリマー溶液(A-2) 9.4部、前記油性染料(I-30) 0.8部の混合液に、2N水酸化ナトリウム2.3部を徐々に加えた後、70℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水50部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で42nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)と略記する。

【0257】<製造例3(着色微粒子分散物(B-3)の調製)> tert-ブタノール10部、前記ビニルポリマー溶液(A-3) 7.8部、及び前記油性染料(I-31) 1.2部の混合液に、1N炭酸水素ナトリウム1.9部を徐々に加えた後、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で68nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-3)と略記する。

【0258】<製造例4(着色微粒子分散液(B-4)の調製)> tert-ブタノール8部、メチルエチルケトン1部、前記ビニルポリマー溶液(A-4) 6.0部、及び前記油性染料(I-6) 1.2部の混合液を、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45部 *
(化合物H-1)



【0262】(実施例1) 前記製造例1で調製した着色微粒子分散物(B-1) 62部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の25%水溶液(花王(株)製; エマール20C) 4部、及びイオン交換水8部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを調製した。

【0263】(実施例2) 前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例2で調製した着色微粒子分散物(B-2)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0264】(実施例3) 前記製造例3で調製した着色微粒子分散物(B-3) 42部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル8部、界面活性剤の25%水溶液(花王(株)製; エマール20C) 4部、及び、イオン交換

120

*を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で70nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-4)と略記する。

【0259】<製造例5(着色微粒子分散物(B-5)の調製)> tert-ブタノール5部、テトラヒドロフラン5部、前記ビニルポリマー溶液(A-5) 6.1部、及び前記油性染料(I-18) 1.2部の混合液を、75℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水45部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で34nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-5)と略記する。

【0260】<製造例6(比較例用の着色微粒子分散物(B-6)の調製)> 前記製造例2において、前記油性染料(I-30)を下記化合物(H-1)に代えた以外は、前記製造例2と同様に、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で78nmであった。以下、これを着色微粒子分散物(B-6)と略記する。

【0261】
【化61】

水28部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0265】(実施例4) 前記実施例3において、前記着色微粒子分散物(B-3)を、前記製造例4で調製した着色微粒子分散物(B-4)に代えた以外は、前記実施例3と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0266】(実施例5) 前記実施例3において、前記着色微粒子分散物(B-3)を、前記製造例5で調製した着色微粒子分散物(B-5)に代えた以外は、前記実施例3と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0267】(比較例1) 前記実施例1において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記製造例6で調製した着色微粒子分散物(B-6)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。

【0268】(比較例2) 下記比較色素(H-2) 4部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テ

(62)

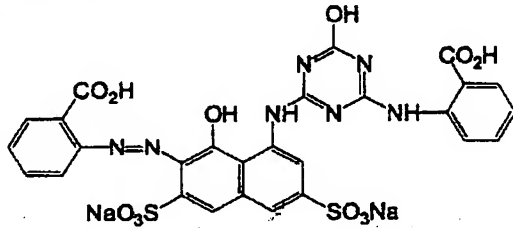
121

トラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水67部を混合し、0.2 μ mのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを調製した。

【0269】

【化62】

(化合物H-2)



【0270】(画像記録及び評価)以上の各実施例及び比較例のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。なお、表2において、「水分散物の吸収」とは、インクジェット用インクの分光吸収特性の評価を意味する。また、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インク

ジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製;インクジェットペーパー、フォトグレード)に画像を記録した後で評価したものである。

【0271】<分光吸収特性>各インクジェット用インクを、吸光度が0.8~1.2になるようイオン交換水で希釈し、可視吸収スペクトルを測定し、該最大吸収波 *

122

*長(λ_{\max} (nm))における吸光度を1としたとき、波長($\lambda_{\max}+75$ (nm))における吸光度と、波長($\lambda_{\max}-75$ (nm))における吸光度とを測定した。

【0272】<色調>前記記録した画像を目視にて、A(良好)、B(不良)の二段階で評価した。

【0273】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0274】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0275】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0276】

【表2】

No.	水分散物の吸収			色調	紙依存性	耐水性	耐光性
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	A^-	A^+				
実施例1	542	0.18	0.10	A	A	A	A
実施例2	540	0.17	0.11	A	A	A	A
実施例3	552	0.20	0.07	A	A	A	A
実施例4	551	0.17	0.05	A	A	A	A
実施例5	540	0.18	0.05	A	A	A	A
比較例1	534	0.31	0.21	B	B	A	B
比較例2	536	0.41	0.03	A	B	C	B

 A^- : $\lambda_{\max}-75\text{nm}$ の吸光度 A^+ : $\lambda_{\max}+75\text{nm}$ の吸光度

【0277】表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0278】(実施例6)前記製造例2において、前記油性染料(I-30)をそれぞれ表3の染料に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物(B-11)~(B-36)を調製した。該着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径(体積平均径)は表3に示した通りであった。さらに前記実施例1において前記着色微粒子分散物(B-1)を着色微粒

子分散物(B-2)、(B-6)及び(B-11)~(B-36)に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。これらを25℃にて1ヶ月経過後、再び0.2 μ mのフィルターによって濾過し、そのときのフィルターの着色度を調べ、A(殆ど着色なし)、B(若干着色がある)、C(着色が激しい)の三段階で評価した。

【0279】

【表3】

(63)

123

化合物 No.	着色微粒子 分散物No.	着色微粒子 分散物の粒径 (nm)	フィルターの 着色度
I-2	(B-11)	52	B
I-3	(B-12)	66	A
I-5	(B-13)	48	A
I-6	(B-14)	77	A
I-15	(B-15)	60	A
I-21	(B-16)	62	A
I-24	(B-17)	50	A
I-30	(B-2)	58	B
I-31	(B-18)	70	A
I-32	(B-19)	46	A
I-36	(B-20)	63	A
I-39	(B-21)	54	A
I-49	(B-22)	59	A
I-80	(B-23)	61	A
I-81	(B-24)	49	A
I-82	(B-25)	61	A
I-83	(B-26)	65	A
I-84	(B-27)	59	A
I-85	(B-28)	56	A
I-14	(B-29)	28	A
I-27	(B-30)	29	A
I-87	(B-31)	65	A
I-88	(B-32)	59	A
I-89	(B-33)	71	A
I-90	(B-34)	63	A
I-91	(B-35)	26	A
I-92	(B-36)	28	A
H-1	(B-8)	88	C

【0280】表3から明らかなように本発明のインクジェット用インクは、分散安定性に優れ、そのなかでも前記式 (IV-1)、(IV-2) (IV-3a)、(IV-3b)、(IV-4) 及び (IV-5) で表される油性染料である (I-3)、(I-5)、(I-6)、(I-15)、(I-21)、(I-24)、(I-31)、(I-32)、(I-36)、(I-39)、(I-49)、(I-80)、(I-81)、(I-82)、(I-83)、(I-84)、(I-85)、(I-14)、(I-27)、(I-87)、(I-88)、(I-89)、(I-90)、(I-91)、(I-92) を用いた場合、特に優れていた。また前記式 (IV-5) で表される油性染料である (I-14)、(I-27)、(I-91)、(I-92) は着色微粒子分散物の粒径が小さく好ましいものであることがわかる。

【0281】(実施例7) 前記製造例2において、前記油性染料 (I-30) をそれぞれ (I-5)、(I-15)、(I-21)、(I-24)、(I-39)、(I-49)、(I-80)、(I-81)、(I-82)、(I-83) 及び (I-85) に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子

124

分散物 (B-41) ~ (B-51) を調製した。さらに前記実施例1において前記着色微粒子分散物 (B-1) を着色微粒子分散物 (B-41) ~ (B-51) に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。こうして得られた各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙 (富士写真フイルム (株) 製; インクジェットペーパー、フォトグレード) に画像を記録したとき、その吸光度が0.8~1.2になるようイオン交換水で希釈し、その可視吸収スペクトルを評価したところ (B-41) ~ (B-51) を用いたいずれのインクも600nmにおける吸収が小さく好ましいものであり、また紙に印字した際のにじみが少なく好ましいものであった。

【0282】(実施例8) 前記製造例2において、前記油性染料 (I-30) をそれぞれ (I-6)、(I-87)、(I-88)、(I-89) 及び (I-90) に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物 (B-61) ~ (B-65) を調製した。さらに前記実施例1において前記着色微粒子分散物 (B-1) を着色微粒子分散物 (B-61) ~ (B-65) に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。こうして得られた各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙 (富士写真フイルム (株) 製; インクジェットペーパー、フォトグレード) に画像を記録したとき、その吸光度が0.5~2.5になるようイオン交換水で希釈し、画像を形成したフォト光沢紙を80℃にて1週間保存した前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価したところ (B-61) ~ (B-65) を用いたいずれのインクも残存量が90%以上で良好であった。

【0283】(実施例9) 前記製造例2において、前記油性染料 (I-30) をそれぞれ (I-36)、(I-84)、(I-85)、(I-88) 及び (I-90) に代えた以外は、前記製造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物 (B-71) ~ (B-75) を調製した。さらに前記実施例1において前記着色微粒子分散物 (B-1) を着色微粒子分散物 (B-71) ~ (B-75) に代えた以外は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調製した。こうして得られた各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター (EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙 (富士写真フイルム (株) 製; インクジェットペーパー、フォトグレード) に画像を記録したとき、その吸光度が0.8~1.2になるようイオン交換水で希釈し、その可視吸収スペクトルを評価したところ (B-71) ~ (B-75) を用いたいずれのインクも波形がシャープで好ましいものであった。なお、波形のシャ

(64)

125

ープさは、最高吸収強度の50%及び15%における波
形の幅で評価した。

【0284】（実施例10）前記製造例2において、前
記油性染料（I-30）をそれぞれ（I-3）、（I
-6）、（I-36）、（I-40）、（I-48）、
（I-80）及び（I-85）に代えた以外は、前記製
造例2と同様にして、固形分20%の着色微粒子分散物
（B-81）～（B-87）を調製した。さらに前記実
施例1において前記着色微粒子分散物（B-1）を着色
微粒子分散物（B-81）～（B-87）に代えた以外
は、前記実施例1と同様にインクジェット用インクを調
製した。これらを40°Cにて7日経過後、再び0.2
μmのフィルターによって濾過し、そのときのフィルタ
ーの着色度からインクの熱安定性を評価したところ（B
-81）～（B-87）を用いたインクは良好であっ

126

た。

【0285】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問
題を解決することができ、着色微粒子の分散安定性に優
れ、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の
発色性・色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐
水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷イ
ンク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物、
並びに、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット
方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った
際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依
存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・
色調（特にマゼンタの色再現）に優れ、かつ耐水性、耐
光性にも優れるインクジェット用インク及びインクジェ
ット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード（参考）

C 0 9 B 67/02

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72) 発明者 山田 真人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム（参考） 2C056 EA13 FC01

2H086 BA53 BA54 BA55 BA56 BA59

BA60

4J039 AD09 BC40 BC51 GA24